

II 部

目 次

1	平成 20 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	20 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	20 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	218
2.1	ユーザ論文一覧	218
2.2	プロジェクト別論文別刷提出状況	235

1 平成20年度 研究課題および利用報告書

平成20年度研究課題のうち、利用実績が400,000点（CPU1,000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（CPU1,000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20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	胆汁酸ミセルの分子動力学シミュレーション	大分大 教育福祉科学	中島俊男 (1)	0 / 400,000 ○
wa2	分子動力学計算による液体の相分離ダイナミクス	東北大院 理	梶本真司 (2)	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 ○

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)
wa1	胆汁酸ミセルの分子動力学シミュレーション	大分大 教育福祉科学	中島俊男 (1)	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 ○

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)	383,803 / 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 (5)	307,913 / 400,000 ○
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)	59,286 / 400,000 ○
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	中野雅由 (6)	18,097 / 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)
cg3	磁性金属錯体の電子状態計算	物質・材料 研究機構	西野正理 (1)	0 / 400,000 ○
cg8	ホタルの生物発光における励起状態生成機構への酵素ルシフェラーゼの触媒作用の理論的解析	東洋大院 生命科学	酒井博則 (2)	274,602 / 400,000 ○
ch4	芳香族化合物の構造最適化および励起エネルギー計算	金沢大院 自然科学	徳村邦弘 (1)	76,601 / 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	海洋研究開発機構	数納広哉 (7)	3,139 / 400,000 ○
cj7	分子シミュレーションによるヒトβガラクトシターゼ-NOVE複合体の結合自由エネルギー予測	慶應義塾大 理工	柚木克之 (1)	365,868 / 400,000 ○
ck1	機能設計のための巨大系の量子化学計算	九州大院 総理工	青木百合子 (1)	31,152 / 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)	0 / 400,000 ○
ck4	2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素と耐熱性システイン合成酵素の反応機構解析	長崎バイオ大 バイオサイエンス	中村 卓 (1)	366,686 / 400,000 ○
ck7	第一原理力定数を基にした機能的及び巨大有機化合物のテラ周波数振動モデリング	大阪大 レーザーエネルギー	猿倉信彦 (4)	0 / 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	5d金属原子を含むランタン型複核錯体の電子状態	岐阜大 工	海老原昌弘 (4)	20,147 / 400,000 ○
cm2	遷移金属錯体の構造・磁性・反応機構に関する理論的研究	お茶の水女子大 人間文化創成科学	福田 豊 (5)	140,625 / 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	首都大東京院 理工	石川明幸 (1)	30,642 / 400,000 ○
cn4	ポリフィリン多量体の電子状態解析	首都大東京院 理工	杉浦健一 (1)	0 / 400,000 ○
cn7	高分子と生体分子のシミュレーション	東京薬科大 生命科学	高須昌子 (3)	451 / 400,000 ○
cn8	インフルエンザウィルスHA構造を利用した抗原変異解析	名古屋市立大院 医	尾曲克己 (1)	49,877 / 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)
co0	前周期遷移金属錯体の分子設計及び構造、反応に関する理論的研究	東京工業大院 理工	石田 豊 (2)	347,123 / 400,000 ○
co4	半導体結晶中の不純物原子周辺局所構造と電子状態に関する研究	名古屋大院 工	田淵雅夫 (2)	0 / 400,000 ○
co9	金属酸化合物上の化学吸着と触媒のab initioおよびDFTによる理論的研究	東北大院 理	Zhanpeisov Nurbosyn (1)	321,076 / 400,000 ○
cp1	アモルファス性有機半導体の分子構造計算	九州大 未来化学創造 センター	横山大輔 (3)	360,257 / 400,000 ○
cp2	凍結環境下における固体高分子型燃料電池の触媒層イオノマーの酸素輸送メカニズムに関する分子動力学シミュレーション	大同工業大 燃料電池研究 センター	鈴木昭也 (1)	89,093 / 400,000 ○
cp3	有機化学反応のさまざまな選択性の解析	奈良先端科学技 術大学院大	中村建介 (1)	10,804 / 400,000 ○
cp4	イオントラップを用いた分子イオンの分光	富山大 理	森脇善紀 (1)	0 / 400,000 ○
cp6	糖鎖結合生体高分子の相互作用解析	東海大 情報教育センター	日向寺祥子 (1)	0 / 400,000 ○
cp8	感染症原因蛋白質の量子化学・分子動力学法による相互作用・薬剤耐性・スペクトル予測の検討	大阪大院 薬	川下理日人 (1)	2 / 400,000 ○
cq0	塩素負イオンの親和力を用いた選択的イオン化	東京大院 総合文化	真船文隆 (1)	2,699 / 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)	110 / 400,000 ○
dl4	非経験的分子軌道法によるクラスターの構造について	岡山理科大 理	中川幸子 (4)	398,654 / 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)	52,706 / 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 地域教育文化	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 (2)	380,315 / 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 (10)	0 / 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)
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 情報科学	古賀伸明 (3)	266,702 / 400,000 ○
eh3	金属クラスターへの分子吸着過程および吸着分子の反応過程の解明	豊田工業大 クラスター	近藤 保 (4)	42,654 / 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・負イオンのマイクロ溶媒和による安定化メカニズム	東京大院 総合文化	永田 敬 (3)	160,798 / 400,000 ○
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)	0 / 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)	314,668 / 400,000 ○
eu8	拡散アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究	慶應義塾大 理工	光武亜代理 (1)	0 / 400,000 ○
ey1	ab initioMO法による金属イオン-抽出剤の構造研究	日本原子力研究 開発機構	佐伯盛久 (1)	97,806 / 400,000 ○
ey8	水溶液中におけるセロトニンの電子状態とその構造	湘北短大 情報メディア	小田井 圭 (1)	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)	0 / 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) ₂ PF ₆ の光誘起相転移の第一原理計算による解明	高エネルギー 加速器研究機構	岩野 薫 (1)	214,017 / 800,000 ○
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)	187,773 / 2,376,000 ○
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 (16)	6,254 / 760,000 ○
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 (8)	283,838 / 1,584,000 ○

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)
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	豊田理化学研究所	岩田末廣 (1)	365 / 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	千葉大院理	太田幸則 (14)	10 / 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	奈良県立医科大学	平井國友 (1)	95,545 / 800,000 ○
du5	分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機合成反応の開発	東京大院理	中村栄一 (4)	386,644 / 1,680,000 ○
ei6	生体分子・芳香族分子など複雑な分子の関与する分子の性質・化学反応の理論的研究	京都大 福井謙一記念	石田俊正 (3)	249,699 / 1,782,000 ○
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 (7)	166,955 / 3,960,000 ○
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	首都大学東京理工	波田雅彦 (12)	21,953 / 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)	7,946 / 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 (4)	59,144 / 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	シート状高分子の構造計算	物質分子科学	江 東林 (1)	69,195 / 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)	172,113 / 400,000 ○
ad1	マルチドメインタンパク質のダイナミクス解析	岡崎総合バイオエンスセンター	神谷由紀子 (1)	0 / 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 ○

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)
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)	9,451 / 800,000 ○
ak7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久弥 (5)	1,899 / 400,000 ○
ay0	ナノサイズ分子の分子理論と量子化学計算	理論分子科学	永瀬 茂 (5)	203,020 / 400,000 ○

〈基礎生物学〉

所内

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
oa2	デジタルスキャン光シート顕微鏡で取得した画像データシーケンスのデコンボリューションと3次元像構築	基礎生物学	野中茂紀 (2)	0 / 400,000 ○

1.2 平成20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 (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)
av0	3D-RISM/MD法による溶液中での自己組織化のシミュレーション	分子科学研究所	平田文男 (7)	14,935,450 / 32,000,000 (13)
ax7	水中における脂質分子集団系の構造形成と機能	名古屋大院工	岡崎 進 (9)	27,270,933 / 32,000,000 (17)
ck5	計算科学の超精密化と巨大化	量子化学研究協会	福田良一 (8)	18,360,339 / 32,000,000 (19)
ci5	複雑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	京都大学 福井謙一記念 研究センター	諸熊奎治 (23)	26,641,745 / 32,000,000 (23)
ez2	生体分子系の立体構造変化と機能	東京大学 分子細胞生物学	北尾彰朗 (11)	28,362,854 / 32,000,000 (27)

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)
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)	403,361 / 400,000 (31)
cg7	高分子系の熱拡散現象に関する非平衡シミュレーション	岐阜大 工	寺尾貴道 (1)	401,878 / 400,000 (32)
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 国際総合科学	立川仁典 (1)	1,077,142 / 400,000 (33)
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	富永圭介 (4)	520,494 / 520,000 (34)
cl1	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)	671,925 / 800,000 (36)
cm3	ガラス系の遅い動力学の基礎研究	首都大東京 理工	赤石 暁 (1)	795,902 / 800,000 (38)
cm7	芳香族置換反応における反応中間体クラスターの構造解析	東北大院 理	水瀬賢太 (1)	1,200,181 / 1,200,000 (40)
cn9	ホスフィンスルホン酸/パラジウム触媒系を用いた極性オレフィンの重合反応機構の解析	東京大院 工	野崎京子 (3)	716,890 / 1,200,000 (42)

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)
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)	436,504 / 400,000 (44)
co8	分子軌道法および密度汎関数法を用いた生体関連分子およびその溶媒和クラスターの安定構造の研究	東京工業大 資源化学	宮崎充彦 (4)	829,927 / 600,000 (45)
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 (6)	447,518 / 400,000 (47)
ee7	溶液内化学反応の理論研究	名古屋大院 理	大峰 巖 (7)	620,074 / 400,000 (48)
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)	401,547 / 400,000 (50)
ez8	分子軌道計算を基盤とする分子触媒の設計と開発	立教大 理	山中正浩 (2)	777,061 / 800,000 (51)
fa5	軌道相互作用に基づく化学反応系の解析	星薬科大 薬	坂田 健 (1)	404,291 / 400,000 (53)

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	半導体薄膜・界面の電子状態並びに輸送特性の第一原理的研究	慶應義塾大 理工	山内 淳 (2)	2,313,600 / 1,940,000 (54)
cb1	分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究	神奈川大 理	田仲二郎 (2)	1,822,503 / 1,822,000 (56)
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 (8)	2,674,919 / 3,240,000 (58)
cc2	分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応	京都大 工	江原正博 (9)	1,763,427 / 2,000,000 (62)
cc6	生体分子を含むナノ物質の構造と機能に関する第一原理計算	金沢大院 自然科学	斎藤峯雄 (5)	1,699,344 / 1,800,000 (64)
cc8	拡散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)	3,679,680 / 9,900,000 (66)
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 (23)	3,461,320 / 4,000,000 (68)
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 (5)	2,075,823 / 2,352,000 (72)

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)
cf1	低原子価ホウ素化合物の化学:ホリ リオンとホリレン	東京大院 工	山下 誠 (2)	1,454,848 / 1,960,000 (76)
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 情報基盤研究開発 センター	南部伸孝 (2)	416,914 / 3,960,000 (78)
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 (5)	4,120,126 / 4,791,600 (82)
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)	5,436,674 / 5,640,000 (86)
ch7	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	東京大院 工	常田貴夫 (2)	1,163,291 / 1,200,000 (88)
ci1	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反応性およ び選択性発現の解明	愛知教育大 教育	赤倉松次郎 (1)	1,114,035 / 1,200,000 (90)
ci9	ナノ・バイオ物質の電子状態・構 造・機能の相関	東京大院 工	押山 淳 (10)	15,245,565 / 20,000,000 (92)
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	北海道大 電子科学研究所	小松崎民樹 (5)	7,061,184 / 7,520,000 (96)
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	産業技術総研 エネルギー技術	北尾 修 (1)	1,089,871 / 1,200,000 (100)
c18	有機ラジカルの電子状態のab initioMOの計算	奈良女子大 理	竹内孝江 (4)	746,742 / 760,000 (102)
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)	1,408,881 / 1,960,000 (104)
cm0	分子動力学計算を用いた蛋白質-R NA複合体のinduced-fit機構の研 究	神戸大院 自然科学	栗崎以久男 (2)	1,190,896 / 1,200,000 (106)
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 医科学研究所	藤田直也 (1)	750,302 / 800,000 (108)
cm6	大規模系に対する量子分子動力学 法の開発	大阪大院 基礎工学	川野聡恭 (8)	1,357,791 / 1,400,000 (110)
cm8	タンパク質機能中心における固有 な異方性の量子論に基づく解析	兵庫県立大院 生命理学	神谷克政 (1)	4,281,214 / 4,656,000 (112)
cm9	相対論的モデル内殻ポテンシャル とFMO法の連動による重元素含有 ナノ・バイオ系のリアルシミュ レーション	お茶の水女子大 アカデミック・プ ロダクション	森 寛敏 (1)	4,551,828 / 5,040,000 (116)

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)
cn2	界面非線形分光の理論	東北大院 理	森田明弘 (6)	13,927,096 / 13,920,000 (118)
co5	計算科学による有機化学反応経路 の追跡	奈良教育大 教育	山邊信一 (1)	2,274,245 / 2,628,000 (120)
cv8	分子配座と安全性・反応性に関する 理論研究	東京大院 総合文化	友田修司 (5)	900,408 / 1,920,000 (124)
cz0	励起状態を生成するペニグイオン 化の生成過程	新潟大 理	徳江郁雄 (1)	4,331,341 / 5,488,000 (126)
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)	1,709,736 / 1,980,000 (130)
dw5	化学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 (12)	998,941 / 1,000,000 (132)
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 (7)	1,980,613 / 1,980,000 (134)
ee2	バクテリオロドプシンの光サイク ルの分子動力学	名古屋大院 理	倭 剛久 (6)	1,602,693 / 1,600,000 (136)
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	東京工学大 理工	斎藤 晋 (8)	2,020,089 / 3,200,000 (138)
eg2	励起状態とその緩和過程に関する 理論的研究	慶應義塾大 理工	藪下 聡 (12)	2,140,082 / 4,000,000 (142)
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	お茶の水女子大院 人間文化創造科学	鷹野景子 (7)	16,309,235 / 21,832,000 (146)
e17	ペプチドナノリングの金属イオン 捕捉過程とペプチドナノチューブ のイオンチャンネル機能に関する 研究	早稲田大 理工	武田京三郎 (1)	1,950,344 / 1,960,000 (148)
em1	液体・生体分子および関連分子系 の構造・ダイナミクス・分子間相 互作用と振動スペクトル	静岡大 教育	鳥居 肇 (2)	1,023,265 / 3,000,000 (152)
em6	キラル分子触媒の立体選択性に関 する理論研究	岐阜大 工	安藤香織 (1)	799,979 / 800,000 (156)
ep1	ナノマテリアル及び生体分子の機 能・物性・反応性に関する理論的 研究	早稲田大 理工	中井浩巳 (22)	8,050,763 / 9,200,000 (158)
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 数理物質	岡田 晋 (6)	2,927,250 / 3,960,000 (162)

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)
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	弘前大院 理工	斎藤 稔 (3)	7,578,209 / 7,573,200 (166)
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 (6)	2,071,245 / 2,071,200 (168)
et7	高分子濃厚系における高分子鎖の動的性質	防衛大学校 応用物理	萩田克美 (2)	441,087 / 3,600,000 (172)
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 (5)	1,817,869 / 2,000,000 (176)
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 (7)	1,349,202 / 1,584,000 (178)
ex3	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	筑波大院 数理物質科学	白石賢二 (7)	10,382,882 / 13,860,000 (182)
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アモルフィズムの研究	産業技術総研 計算科学	森下徹也 (2)	7,261,062 / 12,000,000 (186)
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 自然科学	小田竜樹 (8)	827,883 / 1,000,000 (190)
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論理的探求	九州大院 総合理工	三好永作 (13)	3,363,125 / 7,760,000 (192)
ez3	計算科学的アプローチによる半導体ナノ構造の形状と物性の解明	三重大院 工	秋山 亨 (5)	3,103,152 / 5,544,000 (194)
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	産業技術総研 計算科学	石田豊和 (2)	1,533,934 / 1,584,000 (198)

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と化学反応の理論研究	計算分子科学	斉藤真司 (7)	18,403,666 / 24,000,000 (200)
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 (5)	3,305,918 / 4,200,000 (204)
ax6	シリコン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 (3)	1,552,796 / 2,000,000 (208)
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)	554,207 / 600,000 (210)

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)	1,902,430 / 2,400,000 (212)

〈基礎生物学〉

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)
qa1	分子動力学法、及びab initio法 による分子間相互作用の精密モデ リング	岐阜大 人獣感染防御研究 センター	桑田一夫 (4)	755,247 / 7,760,000 (214)

3D-RISM/MD 法による溶液中での自己組織化のシミュレーション

3D-RISM/MD simulation study on the structure and mechanism of self-assemblies in solution

○平田 文男、宮田 竜彦、PHONGPHANPHANEE, Saree、生田 靖弘、丸山 豊、
鄭 誠虎、石塚 良介 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

本研究では、研究代表者らによってこれまでに開発されてきた統計力学理論「3次元 RISM 理論」と分子動力学法 (MD) とを組み合わせることで、ナノサイズの溶質を含む溶液の構造と熱力学的安定性を記述することを目的とする (以下、MD/3D-RISM 法と呼ぶ)。本方法では、溶媒和記述は 3D-RISM 理論で行ない、溶質コンフォメーションのサンプリングを MD で行なう。とりわけ、分子の会合・凝集プロセスに焦点をあて、次の 2 つの系について計算を行なっている。

1.1 クラウンエーテル 18C6 による水中でのカリウムイオン認識プロセス

本研究で導入した新しい方法論「MD/3D-RISM 法を用いた熱力学的積分法」をテストするための最も簡単な例のひとつとしてこの系を選んだ。クラウンエーテルは溶液中で種々の金属イオンを認識することが知られている。その中でも 18-Crown-6 (18C6) 錯体に関する報告例は特に多い。本研究では 18C6 が水中でカリウムイオンを認識する際の平均力ポテンシャルおよびイオン認識に伴う自由エネルギー変化を計算する。

1.2 非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_8$ のミセル形成プロセス

界面活性剤は、構造的にかなり明確に分類できる親水基および疎水基を 1 つの分子の中に併せ持つ物質である。臨界ミセル濃度 (CMC) と呼ばれる濃度以上において界面活性剤が水中で疎水基を内側に向けた正ミセルを形成することはよく知られているが、ミセルの構造に関して原子レベルの解像度での議論はこれまで実験的にも理論・計算化学的にもあまり行われてこなかった。実験的な難点のひとつは、溶液中のミセル形成がかなりデリケートな相互作用バランスの上で成り立っていることに起因すると思われる。例えば、ミセルの構造は物理化学的条件や (異物混入も含めた) 溶液組成などに敏感に依存することが多く、このため例えば化学的プローブを使用する実験手法などはかなり制限を受ける。光散乱法を含めた光学的プローブを用いる手法はこの限りではないが、例えば光散乱法などでは通常、溶液中の散乱体の持つ構造揺らぎの情報がすべて重ね合わさった出力しか得られないため、そこからさかのぼって原子レベルの解像度で構造を推定するとすればやはり簡単とは言えない。光散乱法も含め、光学的手法では散乱強度の波数依存性にモデルを適用することで溶液構造を推定するという手順が通常用いられるが、ここで得られる結論がモデルに依存する可能性もある。それでも例えば、ミセルにおける界面活性剤 1 分子あたりの水和数など、限定的ではあるものの水和したミセルの構造に関する準原子レベルの情報は実験的に得られるようになってきている。一方、典型的な球状ミセルの場合でもそのサイズは通常ナノスケールなので、理論・計算化学的な課題としては、水和したミセル構造の原子レベルの計算は計算機負荷の観点から非常にチャレンジングである。界面活性剤はだまかにイオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の 2 つに分類されるが、イオン性界面活性剤の形成するミセルに関しては原子レベルの MD シミュレーションが特にここ 10 年ほどでかなり行われるようになってきた。しかし非イオン性界面活性剤の形成するミセルに関しては、これまであまり原子レベルでの計算対象とされてこなかった。特に最も代表的な非イオン性界面活性剤である C_mE_n (ポリエチレングリコールモノ

アルキルエーテル) のミセルに関しては、わずかに Sterpone らが球状ミセルの MD シミュレーションを限定的に行なっている程度である。C_mE_n ミセルの MD シミュレーションにおける難点のひとつは、界面活性剤分子の親水基が比較的長いために explicit solvent に基づく手法ではコンフォメーションのサンプリングが難しいことであろう。これに対し MD/3D-RISM 法では 3D-RISM 理論による自由エネルギー表面に基づいて溶媒効果を記述するため、配置空間内に存在し得るエネルギー極小点を大幅に減らすことができる。その結果、例えばミセルの熱力学的安定性等を議論するにあたり、ひとつひとつの計算条件では、おそらく通常の MD シミュレーションに比べて少ないステップ数で満足のいく計算結果が得られるだろうと期待している。

2 研究方法、計算方法

MD/3D-RISM の計算には、MD 側・3D-RISM 側ともに研究代表者らによって開発されたオリジナルのプログラムを用いる。本研究では溶質として主に凝集体を考えるが、MD/3D-RISM 法で凝集体を取り扱う場合にはサンプリングに関する次の問題点が生じる：つまり、3D-RISM 理論で扱う溶液濃度は無限希釈極限であり（通常の MD のような境界は存在しない）、厳密には、配置空間を無限大の広さにわたってサンプリングしなければならない。この難点を避けるため本研究ではアンブレラサンプリングを採用する。（ちなみに溶質が 1 分子からなる場合は例外である点に注意されたい。溶質が 1 分子の場合は溶質を構成するすべての原子が共有結合で結ばれているため、物理的に重要な配置空間は実質的に有限となる。）アンブレラサンプリングの具体的な実行には Ciccotti らにより提案されたブルームーン法（RATTLE 法による反応座標の拘束）を用いた。また溶質の構造エントロピーを考慮に入れた自由エネルギー差の計算には、あらかじめハミルトニアンに仕込んだ相互作用カップリングパラメータによる熱力学的積分法を用いる。用いた力場は、水：SPC/E、溶質：OPLS である。なお界面活性剤に united atom モデルを採用した以外は、すべて all atom モデルを用いた。

3 研究成果

3.1 クラウンエーテル 18C6 による水中でのカリウムイオン認識プロセス

ここでは反応座標として 18C6 と K⁺イオンの重心間距離を選んだ。反応座標に沿って得られた平均力ポテンシャル (PMF) を図 1 に示す。横軸は反応座標であり、青線で記述される平均力ポテンシャルは重心間距離が 14.5 Å のときを基準（ゼロ点）として描いてある。また、赤い点はカップリングパラメータによる熱力学的積分法で求めた K⁺イオン認識の有無による自由エネルギー差である。後者の結果から 18C6 は K⁺イオンを認識し、その自由エネルギー差は約 5 kcal/mol 程度であることが分かる。これに対応する実験値はおおよそ 2.8 kcal/mol であるが、用いている力場の精度が古典レベルである点などを考慮すれば、これはかなりよく一致していると言える。また PMF の特徴として、分子間距離が遠方から近づくに伴い、いったん極大値を経た後に PMF が大きく低下し、K⁺イオンが 18C6 に認識されることが分かる。詳細は省略するが、この極大値は溶媒和自由エネルギーとホスト-ゲスト分子間相互作用のバランスで決まっている。また、分子間距離がほぼ 0 となる点で、青線と赤い点がほぼ一致している。PMF を描く際に用

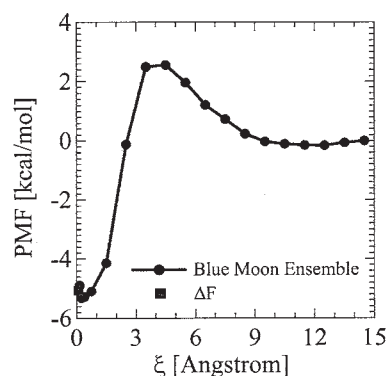


図 1. 水中の 18C6-K⁺間の平均力ポテンシャル

いた「重心間距離 14.5 Å を PMF のゼロ点とする」という基準を考慮すれば、この一致は 18C6 と K^+ が互いに無限遠点まで離れなくても水中においては実質的な相互作用がほぼ消失することを明確に示している。

3.2 非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_8$ のミセル形成プロセス

この系では反応座標として慣性半径 R_g を選んだ。基本的に、小さい慣性半径は凝集を表わすのに対し、慣性半径の増大はミセルの解離を意味する。 $C_{12}E_8$ ミセルの水中での平均会合数は、あまり濃くない濃度領域で実験的に 80~90 程度と見積もられている。会合数 80 で得られた PMF を図 2 に示す。横軸は慣性半径、縦軸は界面活性剤分子 1 個あたりに規格化した PMF である。全体的に右下がりの傾向が見られる。これは界面活性剤分子がミセルを形成するよりも単量体として分散している方が熱力学的に安定であることを示す結果である。一般に、臨界ミセル濃度 (CMC) よりも低い濃度領域では単量体が熱力学的に安定であるのに対し、

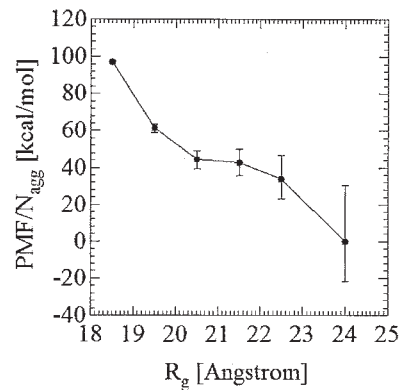


図 2. $C_{12}E_8$ ミセルの平均力ポテンシャル

CMC 以上の濃度領域ではミセルを形成する方が安定であるということが実験的には非常によく知られている。3D-RISM 理論で取り扱う濃度が無限希釈極限という非常に希薄な濃度であることを考えると、図 2 に見られる右下がりの PMF はこの普遍的な実験事実と見事に合致している。また、図 2 の PMF には変曲点が存在する。事前の予想では、この変曲点近傍に PMF の極小点の存在を予想していたが、それは確認できなかった。仮に極小点が存在するとしても統計誤差に隠れる可能性が高く、その検出は現在の計算機パワーではかなり難しそうである。また変曲点の前後でミセルの構造がどのように変わるかを図 3 にスナップショットとして示す。図 3 はミセルの断面を示す。慣性半径 $R_g = 18 \text{ \AA}$ では界面活性剤分子が非常にコンパクトに充填されており、ミセル内部に水の入り込む余地はほとんどない。 $R_g = 21 \text{ \AA}$ (変曲点近傍) では、親水基が水相に向かって伸びると同時に水が親水基層の隙間に顕著に入り込む。しかし、疎水基からなるコアには水の入り込める空間は比較的

少ない。 $R_g = 25 \text{ \AA}$ では疎水コアの崩壊が顕著に進行し、ミセルの中心部にまで多量の水が浸入する。今後引き続き、会合数等の条件を変えた計算や、トラジェクトリー (構造、エネルギー等) の解析を行なう予定である。

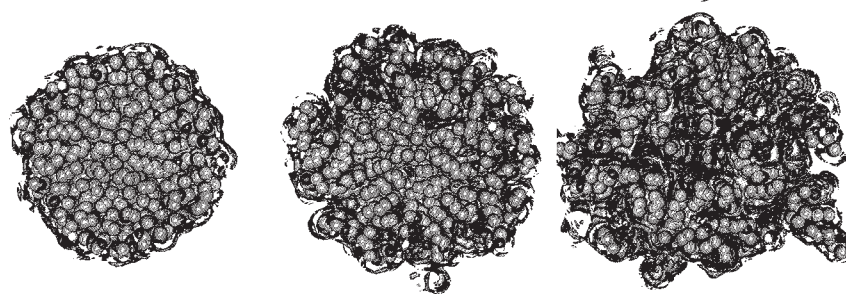


図 3. $C_{12}E_8$ ミセル断面のスナップショット。左からそれぞれ慣性半径 18, 21, 25 Å。水色の領域は水の酸素原子の分布関数がバルクより 2 倍以上高い領域を示す。

4 発表、出版実績または予定

本センターを使用して行なった研究の中で、既に論文として発表されたものはまだ無い。平成 21 年度には、主に上述の内容を含む論文がいくつか完成し、投稿される予定である。

発表論文

- [1] N. Yoshida, T. Imai, S. Phongphanphanee, A. Kovalenko, and F. Hirata, “Molecular Recognition in Biomolecules Studied by Statistical Mechanical Integral-Equation Theory of Liquids”, *J. Phys. Chem. B*, 113, 873-886 (2009).
- [2] S. Phongphanphanee, N. Yoshida, and F. Hirata, “The Potential of Mean Force of Water and Ions in Aquaporin Channels Investigated by the 3D-RISM Method”, *J. Mol. Liq.*, 147, 107-111 (2009).
- [3] Y. Kiyota, R. Hiraoka, N. Yoshida, Y. Maruyama, T. Imai, and F. Hirata, “Theoretical Study of CO escaping pathway in Myoglobin with the 3D-RISM Theory”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3852-3853 (2009).
- [4] K. Nishiyama, T. Yamaguchi, and F. Hirata, “Solvation Dynamics in Polar Solvents Studied by Means of RISM/Mode-Coupling Theory”, *J. Phys. Chem. B*, 113, 2800-2804 (2009).
- [5] N. Yoshida, T. Ishida, and F. Hirata, “Theoretical study of temperature and solvent dependence of the free-energy surface of the intramolecular electron-transfer based on the RISM-SCF theory; Application to the 1,3-dinitrobenzene radical anion in acetonitrile and methanol”, *J. Phys. Chem. B*, 112, 433-440 (2008).
- [6] S. Phongphanphanee, N. Yoshida, and F. Hirata, “On the proton exclusion of aquaporins: A statistical mechanics study”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1540-1541 (2008).
- [7] R. Ishizuka, S. Chong, and F. Hirata, “An integral equation theory for inhomogeneous molecular fluids: The reference interaction site model approach”, *J. Chem. Phys.*, 128, 34504-34513 (2008).
- [8] T. Miyata, and F. Hirata, “Combination of Molecular Dynamics Method and 3D-RISM Theory for Conformational Sampling of Large Flexible Molecules in Solution”, *J. Comput. Chem.*, 29, 871-882 (2008).
- [9] Y. Yonetani, Y. Maruyama, F. Hirata, and H. Kono, “Comparison of DNA hydration patterns obtained using two distinct computational methods, molecular dynamics (MD) simulation and three-dimensional reference interaction site model (3D-RISM) theory”, *J. Chem. Phys.*, 128, 185102-9pages (2008).

関連する学会発表など

- [1] ★宮田竜彦、平田文男「MD/3D-RISM 法の開発：ミセルの熱力学的安定性の理論的解析へ向けて」 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開発・分子科学 WG 連続研究会「抗がん剤を使わない癌治療法：ハイブリッドリポソーム」、2008/12/27-28
- [2] ★宮田竜彦、平田文男「MD/3D-RISM シミュレーションによる熱力学的積分法」 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開発・第3回公開シンポジウム、2009/3/4-5
- [3] ★宮田竜彦、平田文男「MD/3D-RISM 法による熱力学的積分法の開発：酵素の基質認識プロセスの解析を意識して」 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開発・分子科学 WG 連続研究会「エタノール製造、バイオマス（酵素反応）」、2009/3/13-14
- [4] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, “Thermodynamic Integration Method Based on Molecular Dynamics Simulation Combined with 3D-RISM Theory”, The 2nd Open Workshop for the Scientific Research on Innovative Areas “Molecular science of fluctuations toward biological functions”, Okazaki, Aichi, Japan, March 16-17, 2009
- [5] ★宮田竜彦、平田文男「MD/3D-RISM 法の開発」 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開発・分子科学 WG 連続研究会「タンパク質制御(フォールディング)」、2009/3/30

水中における脂質分子集団系の構造形成と機能

Structure formation of molecular assemblies of lipids

in water and their related functions

○岡崎 進、山田 篤志、三上 泰治、安藤 嘉倫、庄司 光男、川口 一朋、
藤本 和士、山田 一貴、田中 智啓 (名大院工)

1 研究目的、内容

脂質分子集合体における動力学および自由エネルギーに対し、大規模・長時間分子動力学計算に基づいて [I]ミセルの可溶化および [II]生体細胞膜の研究を行った。ミセルの疎水殻中への不溶性溶質分子の取り込み反応 (可溶化) に注目し、溶質のバルクの水からミセルの疎水核への移動の自由エネルギー変化を計算した。これから可溶化分子を含むミセルの水溶液中における熱力学的安定性を評価するとともに様々な物質とミセルの親和性の分子機構を検討した。一方、生物学的および医学的な分野において重要な正常細胞および癌化細胞に対し、膜流動性や膜構造などの物性の違いを分子論的に明らかにする目的で、これらの細胞腫のモデル膜の分子動力学シミュレーションを行った。実験では得難い、圧縮率、側方自己拡散係数などの物性値を分子動力学シミュレーションにより定量的に評価することで、癌化による膜物性の変化について分子レベルからの解析を行った。本報告書では、これらの研究により得られた計算結果を報告する。

2 研究方法、計算方法

[I]熱力学積分法と分子動力学計算とを組み合わせることにより、溶質分子として選んだメタンからオクタンまでのアルカンがバルク水溶液から SDS ミセルコアへ移動する際の自由エネルギー変化を算出した。

[II] 脂質成分分析の実験値に基づき単層あたり脂質 64 個、20 種以上の脂質成分からなるリンパ球の正常細胞および癌化細胞の細胞膜模倣脂質モデル膜を構築した。静水圧 1 atm、温度 310.15 K 条件下のもと数十 ns オーダーの長時間分子動力学シミュレーションを行った。

[I]と [II]の計算には我々が開発した高並列汎用分子動力学計算プログラム Modylas を使用した。

3 研究成果

[I] 水中の SDS ミセルによるメタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの可溶化の自由エネルギー計算結果を図 1 に示す。理想気体状態から水中への移動、つまり水和の自由エネルギーはいずれも正であり、疎水

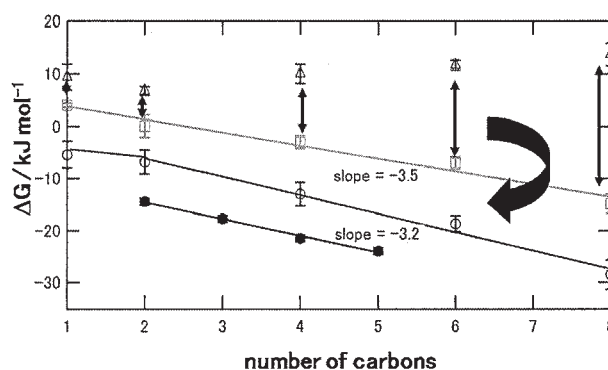


図 1 アルカン分子の可溶化の自由エネルギー。△：理想気体状態から水中への移行の自由エネルギー変化、□：理想気体状態からミセルの疎水核中への移行の自由エネルギー変化、◇：水中から疎水核中への移行の自由エネルギー変化、●：水中から疎水核中への移行の自由エネルギー変化 (実験値(A. Wishnia, J. Phys. Chem. 67, 2079(1963)))。

性水和のふるまいをよく示している。さらに、水和の自由エネルギーはエタンで最小値をとっている。これは実験結果(S. Cabani, et.al., *J. Sol. Chem.* **10**, 563(1981))とよい対応を示しているが、おそらく水和殻、つまり水によるケージがエタンのサイズで最も安定なためであろうと考えられる。水中からミセルの疎水核中への移行の自由エネルギー変化は、アルカン分子でいずれも負の値をとっており、疎水核中の方が安定であること、つまり可溶化を示している、また、メタンを除き、アルカン分子の鎖長の関数としてよい直線性を示しており、傾きは実験値と良い対応を示している。

[II] 膜の“流動性”を評価するために、脂質分子の膜面積、等温面積圧縮率、分子間動径分布関数、側方自己拡散係数、という値から検討を行った。膜面積は癌化細胞膜の方が5%程度大きかった(すなわち側方向に疎な構造)。膜面積のゆらぎから計算した膜の等温面積圧縮率は、癌化細胞膜がより大きな値を持っていた(より側方向に「柔らかい’)。脂質分子間動径分布関数の計算からは、癌化細胞膜は側方向により無秩序な構造であることが示された。脂質分子の側方拡散においては、図2に示した膜内での20ns間の軌跡から一目でわかるように、癌化細胞膜の脂質はより側方拡散が起こっていた。側方拡散を定量的に評価するために計算した脂質分子の二乗変位から自己拡散係数からは、癌化細胞膜モデルにおいて30%程度の増加がみられ、癌化細胞膜の脂質は正常細胞膜より側方拡散しやすく膜流動性が高いことを示した。

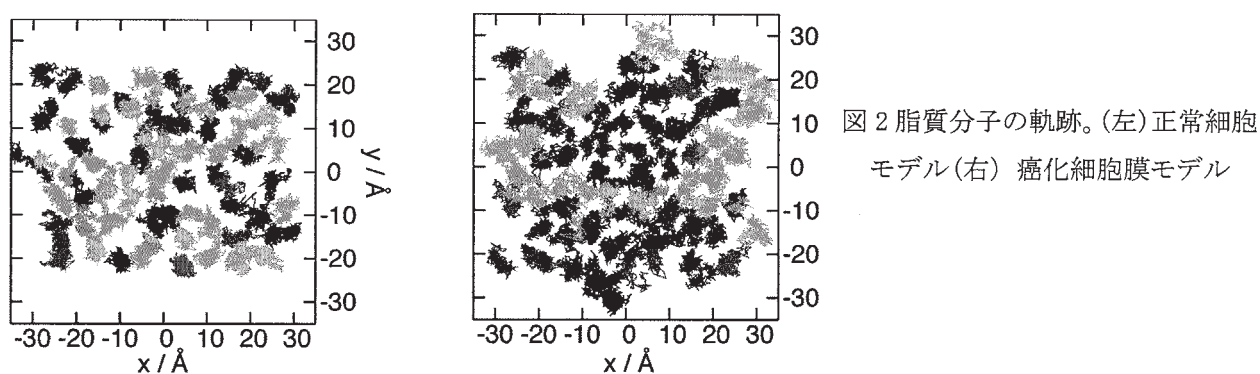


図2 脂質分子の軌跡。(左)正常細胞モデル(右)癌化細胞膜モデル

4 発表、出版実績または予定

- ★ 藤本、吉井、岡崎、(投稿予定)
- ★ 安藤、吉井、吉田、松林、中原、岡崎、(投稿予定)
- ★ 田中、安藤、上岡、岡崎、(投稿予定)
- ★ 藤本、吉井、岡崎、ICPWS, Berlin, Germany, 2008年9月、岡崎、吉井、藤本、EMLG/JMLG2008, Lisbon, Portugal, 2008年8月、藤本、吉井、岡崎、第31回溶液化学シンポジウム、東大阪、2008年11月、藤本、吉井、岡崎、第2回分子科学討論会、福岡、2008年9月、藤本、吉井、岡崎、第22回分子シミュレーション討論会、岡山、2008年11月、藤本、吉井、岡崎、ibid
- ★ 岡崎、MSBSM2008, Tokyo, June, 2008、安藤、吉井、吉田、松林、中原、岡崎、The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, 東京、2008年6月、安藤、吉井、吉田、松林、中原、岡崎、EMLG/JMLG2008, Lisbon, Portugal, 2008年8月、安藤、吉井、吉田、松林、中原、岡崎、ICPWS, Berlin, Germany, 2008年9月、安藤、岡崎、第2回分子科学討論会、福岡、2008年9月、安藤、上岡、岡崎、ibid、安藤、岡崎、第31回溶液化学シンポジウム、東大阪、2008年11月、田中、田中、安藤、上岡、岡崎 ibid、安藤、岡崎、第22回分子シミュレーション討論会、岡山、2008年11月、田中、安藤、上岡、岡崎、ibid

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、James Anderson、Annika Bande、Sergiy Bubin、Tao Fang (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、Schrödinger 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計算を行い、超精密解の性質の検討なども行う。

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、ポルフィリン化合物の吸・発光過程や、光誘起相転移結晶の電子状態の解明などへの応用を試みる。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、生物系の新たな分光分析法を理論から提案することを目指す。

2 研究方法、計算方法

2.1 計算科学の超精密化

Schrödinger 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 Complement 法を提案し発展させてきた。本理論の実用段階で生じる複雑な多電子積分を回避するための Local Schrödinger Equation (LSE)法に基づくプログラム開発を行い、より一般の原子・分子系への応用のための足掛かりを作った。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完全なオリジナルであり、センターの並列計算機に合わせた改造を行うことでセンターでの並列計算を遂行し成果を得ることができた。

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

我々が開発してきた、Free Complement 法は、Schrödinger 方程式の精密解が得られる方法であり、これまで多くの少数電子系で、その有用性が数値的にも確かめられてきた。本年度は、まず Free Complement 法に

より得られた解（波動関数）の精密さや性質をよく検証し、通常の変分原理で得られるエネルギー値の上限値と H-square error と呼ばれる量から計算できるエネルギーの下限値を計算することで、解の存在範囲を”正確に”特定できる手法を用いた。80 年来 Schrödinger 方程式の正確な解が閉じた形では解けないと信じられている He 原子基底状態に適用し、そのエネルギーが、-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 4 (a.u.)と得られた。この値は 32 桁までも”数学的に厳密に”正しいことが保証されている。

次に、一般原子・分子系の精密計算に向けて任意の多電子原子・分子系への適用を可能とする LSE 法を導入し、この方法を現実的な計算時間で実行するための方法論・アルゴリズム開発を行った。特に、多電子系に対し最大の問題と成り得る相関関数に対する N!の反対称化問題を解決し、Davidson 型の対角化法も適用可能とする方法論を開発した。現在、6 電子系までの原子・分子系に対し適用し、表 1 に示すような系での励起状態も含めた非常に精密な解とその精密な反応ポテンシャルカーブ（図 1）を計算できた。

表 1 Free ICI LSE calculations of some molecules

Atoms & Molecules	No. Elec.	Order	M_n	Energy (a.u.)	Ref. (a.u.)
Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 355
LiH	4	4	2645	-8.070 516	-8.070 553
B	5	4	15038	-24.653 872	(-24.653 93)
Li_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$)	5	4	3386	-14.805 243	(No ref.)
Li_2^+ ($A^2\Sigma_g^+$)	5	4	3386	-14.664 371	(No ref.)
BeH ($X^2\Sigma^+$)	5	4	6772	-15.244 176	(No ref.)
BeH ($A^2\Sigma^+$)	5	4	6772	-15.035 362	(No ref.)
Li_2 ($X^2\Sigma_g^+$)	6	4	16418	-14.987 596	(No ref.)
Li_2 ($A^2\Sigma_g^+$)	6	4	16418	-14.868 342	(No ref.)
BH	6	3	7219	-25.286 413	(No ref.)

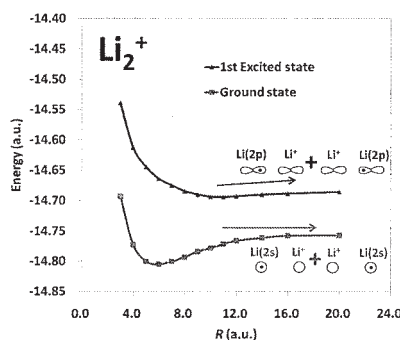


図 1. Li_2^+ のポテンシャルカーブ

3.2 SAC-CI 法の高効率化と巨大化

SAC-CI 法の広範な応用を行った。Direct SAC-CI 法の並列計算により、大環状化合物の高精度スペクトル計算が可能となった。また、SAC-CI エネルギー微分法でポルフィリン励起状態の構造緩和の研究を行い、発光波長も精度良く予測した。励起状態の構造緩和が非常に小さく、構造緩和の小ささが、励起エネルギー移動で本質的な役割を担っていることを示した。

円二色性(CD)スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造研究に非常によく用いられ、例えば、右巻きと左巻きでは、正負逆のスペクトルが観測されるが、その理論的考察はほとんど行われていない。そこで、まず構成分子の一つであるデオキシグアノシン (dG) をターゲットとして計算を行った。吸収スペクトルの主ピークは $\pi\text{-}\pi^*$ 励起だが、CD スペク

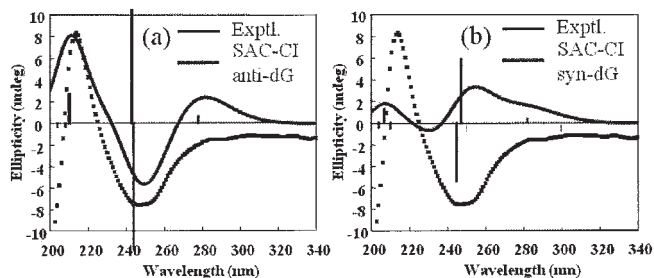


図 2. 実験スペクトル(黒点線)及び(a) anti-dG と(b) syn-dG の SAC-CI スペクトル(赤実線)

トルには、加えて $n\text{-}\pi^*$ も重要であり、核酸塩基と糖との角度により CD スペクトルが大きく変化することが示された。図 2 のように、anti-dG モデルは実験スペクトルとよく一致するが、syn-dG モデルは実験と反対の計算結果になっていることから、溶液中では anti 型が主に存在することが、理論により示された。

3.3 巨大分子系の SAC-CI 理論

Giant 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、光誘起相転移とは、少数の光子が結晶単体間に電子移動を誘起し、これが結晶の巨視的相転移を促し、結晶の性質が全く変わる現象である。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。モデルとして TTF-TCNE (Tetracyanoethylene)の結晶(TTF-TCNE)₁₀を用いて計算した。等間隔 ($r_1=r_2$)に並んだモデルでは、結晶全体に広がった全対称励起状態のみ大きな吸収強度を持つ(図3)。相転移メカニズムを考察するため、 r_1, r_2 を変化させ、ポテンシャル曲線、励起エネルギーを計算し、 $r_2-r_1=0.05\text{\AA}$ で、励起状態が安定となることが分かった。この結果は、光誘起相転移の初期過程がドミノ的ではなく協奏的に起こる可能性を示唆し、Giant SAC-CI法で相転移の過程を再現できた。

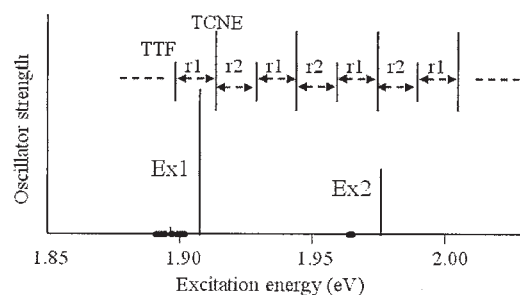


図3. (TTF-TCNE)₁₀の励起状態

4 発表、出版実績または予定

発表論文

- [1] A. Ishikawa, H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecular ion accurately by free iterative complement interaction method", J. Chem. Phys. **128**, 124103 (2008).
- [2] H. Nakashima and 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).
- [3] H. Nakashima, Y. Hijikata, and 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).
- [4] Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation of helium and its isoelectronic ions with the exponential integral (Ei) function in the free iterative complement interaction method", Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4486 (2008).
- [5] H. Nakashima and H. Nakatsuji, "How accurately does the free complement wave function of a helium atom satisfy the Schrödinger equation?", Phys. Rev. Lett. **101**, 240406 (2008).
- [6] Y. Hijikata, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Solving non-Born–Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion and its isotopomers using the free complement method", J. Chem. Phys. **130**, 024102 (2009).
- [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, "How does the Free Complement Wave Function Become Accurate and Finally Exact for Hydrogen Atom Starting from the Slater and Gaussian Initial Functions and for Helium Atom on the Cusp Conditions?", Int. J. Quantum Chem. in press.
- [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, "Free Complement Method for Solving the Schrödinger Equation: How Accurately Can We Solve the Schrödinger Equation", The proceedings of the 13th International Workshop "Quantum Systems in Chemistry and Physics" (QSCP-XIII) in the Springer book series Progress in Theoretical Chemistry and Physics, in press.
- [9] ★ T. Miyahara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, "Circular Dichroism and Absorption Spectroscopy for Three-membered Ring Compounds Using Symmetry-adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method", Bull. Chem. Soc. Jpn, submitted.
- [10] ★ R. Fukuda, S. Hayaki, and H. Nakatsuji, "Valence ionization spectra of group six metal hexacarbonyls studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method", J. Chem. Phys. submitted.
- [11] ★ H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and relativistic Dirac-Coulomb equations for hydrogen atoms in extremely strong magnetic fields with the free complement wave function", Phys. Rev. A

submitted.

- [12] ★R. Fukuda and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradient for the direct symmetry-adapted cluster-configuration interaction method: geometry relaxations of free-base porphyrin and tetrazaporphyrin in excited states", J. Chem. Phys. submitted.

主要な招待講演

- [1] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "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 -", Ede Kapuy Memorial Lecture (Eötvös University, Budapest, Hungary, June 5, 2008)
- [2] ★H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "General method of solving the Schrödinger equation & Color tuning mechanism in human vision cone pigments: SAC-CI study", NATO ARW 2008 (Kiev, Ukraine, June 8-12, 2008)
- [3] ★R. Fukuda, T. Miyahara, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Theoretical spectroscopy of porphyrins, porphyrazines, and phthalocyanines by the SAC-CI method", Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, (Moscow, Russia, July 6-11, 2008)
- [4] ★H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Some Recent Progress in the General Method of Solving the Schrödinger Equation and in the SAC/SAC-CI Methodology", QSCP-XIII, (Lansing, Michigan, USA July 6-12, 2008)
- [5] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger Equation", American Conference on Theoretical Chemistry (ACTC) 08, (Evanston, USA, July 19-24, 2008)
- [6] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving Schrödinger Equation and Dirac-Coulomb Equation", International Symposium on Theoretical Chemical Physics (ISTCP)-VI, (Univ. British Columbia, Vancouver, Canada, July 19-24, 2008)
- [7] ★H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrodinger Equation of General Atoms and Molecules: Towards Confidently Predictive Quantum Chemistry" The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
- [8] ★宮原友夫 (量子化学研究協会) 「計算科学の巨大化: DNA や分子性結晶への応用」 スーパーコンピューターワークショップ 2009 「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、(自然科学研究機構 岡崎、2009年 1月 19-21日)

主要な学会発表

- [1] ★中嶋浩之、中辻博 (量子化学研究協会) 「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計 I」 第 11 回理論化学討論会、(慶應大学 (神奈川) 2008 年 5 月 22 日)
- [2] ★中辻博、中嶋浩之 (量子化学研究協会) 「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計 II」 第 11 回理論化学討論会、(慶應大学 (神奈川) 2008 年 5 月 22 日)
- [3] ★宮原友夫¹、杉山弘²、中辻博¹ (¹量子化学研究協会、²京大院理) 「SAC-CI 法による核酸の円二色性スペクトル」 第 11 回理論化学討論会、(慶應大学 (神奈川) 2008 年 5 月 24 日)
- [4] ★福田良一、中辻博 (量子化学研究協会) 「Direct SAC-CI method applied to molecular potential energy surfaces in excited states」 第 11 回理論化学討論会 (慶應大学、2008 年 5 月 22-24 日)

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 hybrid molecular theories

- 諸熊奎治、Marcus LUNDBERG、田代基慶、河津励、太田康人、Biswajit SAHA、Oscar CHUNG、岡本佳子、Xi LIN、Thomas GRIMES、Pavel AVRAMOV、Safwat ABDEL-AZEIM、Alister PAGE、笹倉陽子（京都大学福井謙一記念研究センター）、Ahmet ALTUN、Ioannis KERKINES、Zhi WANG、Hajime HIRAO、Shivakumar SEKHARAN、Satoshi MAEDA、Narayan BERA（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

ナノ物質、生命分子の化学現象の多くは、数百個から数万個の原子からなる複雑分子系を対象とするため、高精度量子化学（QM）法のみで究明することはほぼ不可能である。本研究の目的は、昨年度に引き続き、多層ハイブリッド理論（ONIOM法）や近似的量子力学法（DFTB法）などの開発を通じて、ナノシステム、生命分子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ない、いくつかの重要な問題の解明をはかることである。

2 研究方法、計算方法

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

本年度もS課題として、自己所有のクラスター計算機や京大大型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21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、論文が出版済、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。

3.1 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。この問題については、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。昨年に引き続き正確な力場パラメータ決定のため、モデル分子系に対する高精度理論計算を行った。コロネン $C_{24}H_{12}$ とピレン $C_{16}H_{10}$ に対し、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結果の一部を図1に示す。大容量メモリ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。本結果に基づいて決めた力場をグラファイト表面への水素原子衝突の動力学的研究に応用中である。

B. 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。この生長機構について、昨年DFTBを用い、Fe₃₈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)計算を行い、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。本年度は、再成長の温度依存性、Fe₃₈クラスター上での炭素キャップ構造の自己集合など、成長反応機構の解明に向けて、多くのトラジェクトリー計算を行った。図2には炭素クラスターの表面拡散によるキャップ成長の例を示す。

3.2 複合分子理論による生命分子系のシミュレーション

遷移状態近傍での反応場(タンパク質)の効果を含んだ反応経路を構築し、酵素の反応および機能発現機構を評価することを狙う。これらのシミュレーションは“活性部位モデル”で議論されることが多かったが、発現機構のより精密な解明のためにはタンパク質全体を考慮する必要がある。本研究では、周辺タンパク構造の影響をONIOM法で考慮しながら、酵素の反応および機能の究明をいくつかの系に対して行った。これらの問題はいずれも系が極めて大きいため、長時間の計算を必要とし、分子研の利用が重要な寄与をした。

A. Isopenicillin N synthase (IPNS)の反応機構に対するタンパク質の影響。PNS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。この酵素の反応はO₂配位、CH活性化、H₂O脱離の多段階に進行することを既に見いだしたが、本年度はONIOM(DFT:MM)法による蛋白環境の影響を静的にあらわに考慮した計算結果と ONIOM(DFT:MM-FEP)法で蛋白環境の動的影響まで含めた自由エネルギー計算とを系統的に比較検討し、蛋白環境の影響の起源を明らかにした。

B. *myo*-Inositol oxygenase (MIOX) の反応機構に及ぼすスビ

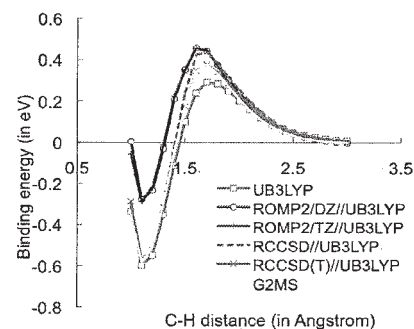


図1 コロネー-H系の種々の方法によるポテンシャルエネルギー曲線

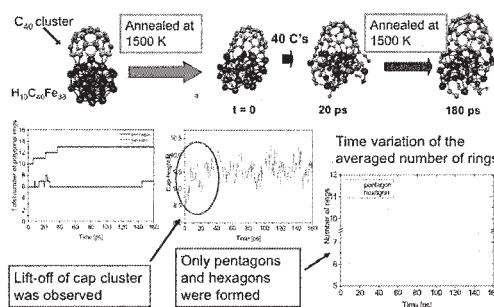


図2 DFTB/MD法によるFe₃₈上の炭素クラスターの表面拡散によるキャップ生長例

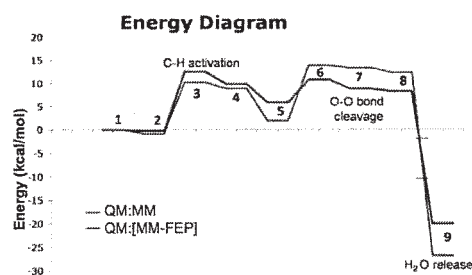


図3 IPNS 反応の各段階におけるONIOM QM:MM および QM:[MM-FEP] エネルギーの比較

中間体異性化、OO切断、第二のCH活性化、

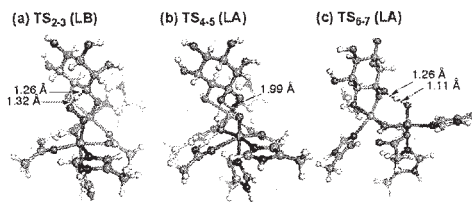


図4 MIOX反応の重要な反応過程の遷移状態の構造

ン状態と蛋白環境の効果。MIOXは*myo*-inositol (MI)をD-glucuronate (DG) に4電子酸化する2核鉄酵素であるが、2個の鉄およびO₂のスピンの結合によって種々のスピン種が可能である。その反応のポテンシャルプロファイルををスピン状態と蛋白の効果に焦点を合わせてONIOM(DFT:MM)法で計算し(図4参照)、反応機構を明らかにしつつあるが、さらに平成21年度に研究を継続している。

C. B₁₂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、酵素触媒によってアデノシルラジカル生成の活性化エネルギーが低下する理由、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、基質ラジカルが生成したあとの異性化反応に及ぼす酵素環境の影響の起源等について、前年度に継続して大規模計算を行ない、これらの結果をまとめた大部の論文を発表した(図5参照)。

D.源氏螢の発光機構の解明。螢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、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過程の基底および励起状態のポテンシャル面について大規模CASSCF計算を行ない、反応経路をはじめて解明した(図6参照)。

3.3 気相分子の反応動力学シミュレーション

N₃分子の基底並びに励起状態のポテンシャルエネルギー面。高エネルギー異性体である環状N₃を生成する経路を明らかにするため、昨年に引き続きN₃分子の基底並びに4個の励起二重項状態に対し、分子研においてのみ可能なMRCI/aug-cc-pVTZレベルでのポテンシャル面の計算を行い解析関数にフィットした。現在この面上での動力学計算を実施中である。さらに、最近開発されたGRRM(Global Reaction Route Mapping)法をconical intersectionやseam of crossingの最低エネルギー点(MSX)の自動決定に拡張し、いくつかの興味ある系に応用した。たとえばH₂CO系のCASSCF計算では、T₁>S₀遷移に関し従来提唱されてきたHCOH構造付近でのMSXに加えて、H₂CO構造付近にMSXが見つかり、新しい反応機構を提唱した。またレチナールのモデル化合物(H₂C=CH-CH=CH-CH=NH₂⁺)のCASSCF計算では既知の1個に加え17個の新しいMSXが見つかる(図7参照)など、励起状態の反応機構の解明に新しい視点を提供し始めており、平成21年度にも引き続いて研究を継続している。

4 発表、出版実績または予定

出版論文

J. Jakowski and K. Morokuma, Liouville-von Neumann Molecular Dynamics, J. Chem. Phys. in press.

★Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irlé, and K. Morokuma, Growth of a single walled carbon nanotube from a carbon fragment on an iron cluster: density functional tight-binding molecular dynamics simulations, Phys. Rev. B, in press.

A. Ito, Y. Wang, S. Irlé, K. Morokuma and H. Nakamura, Molecular dynamics simulation of hydrogen atom sputtering

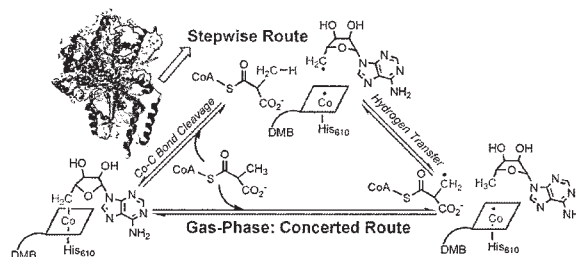


図5 解明されたMMCMの反応機構の概略

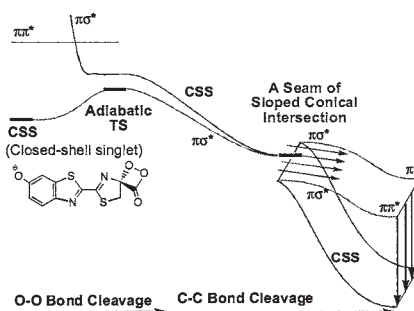


図6 オキシルシフェリンから発光分子の励起状態が生成する反応経路の概略

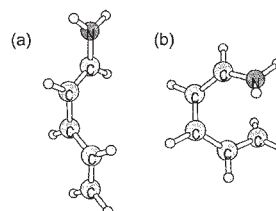


図7 レチナールのモデル化合物のMSXの例

- on the surface of graphite with defect and edge, *J. Nucl. Mater.* 390–391, 183–187 (2009).
- ★X. Li; L. W. Chung, P. Paneth and K. Morokuma, DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on the Co-C Bond Cleavage and the Hydrogen Transfer in B₁₂-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. A Stepwise or Concerted Mechanism? *J. Am. Chem. Soc.* 131, 5115-5125 (2009).
- ★P. Zhang, S. Maeda, K. Morokuma and B. J. Braams, Photochemical reactions of the low-lying excited states of formaldehyde: T₁/S₀ intersystem crossings, characteristics of the S₁ and T₁ potential energy surfaces, and a global T₁ potential energy surface, *J. Chem. Phys.* 130, 114304/1-10 (2009).
- ★Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster, *Carbon*, 47, 1270-1275 (2009).
- ★S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Automated Global Mapping of Minimal Energy Points on Seams of Crossing by the Anharmonic Downward Distortion Following Method: A Case Study on H₂CO, *J. Phys. Chem. A*, 113, 1704-1710 (2009).
- A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma and D. G. Musaev, On the Mechanism of the Divanadium-substituted Polyoxotungstate [γ-1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀]⁴⁺ Catalyzed Olefin Epoxidation by H₂O₂: A Computational Study. *Inorg. Chem.* 48, 1871-1878 (2009).
- ★Z. Wang, I. S. K. Kerkines, P. Zhang, and K. Morokuma, Analytical potential energy surfaces for N₃ low-lying doublet states, *J. Chem. Phys.* 130, 044313/1-18 (2009)
- ★M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, Transition States in the Protein Environment in Isopenicillin N Biosynthesis from ONIOM QM:MM Modeling, *J. Chem. Theo. Comp.* 15, 222–234 (2009).
- ★Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Temperature dependence of SWNT growth process on an iron cluster: density functional tight-binding molecular dynamics, *J. Phys. Chem. C*, 113, 159-169, (2009).
- A. Altun, S. Yokoyama, K. Morokuma, Mechanism of Spectral Tuning Going from Retinal in Vacuo to Bovine Rhodopsin and its Mutants: Multireference Ab Initio Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Studies, *J. Phys. Chem. B* 112, 16883–16890 (2008).
- B. C. Shepler, E. Epifanovsky, P. Zhang, J. M. Bowman, A. I. Krylov, and K. Morokuma, Photodissociation Dynamics of Formaldehyde Initiated at the T₁/S₀ Minimum Energy Crossing Configuration, *J. Phys. Chem. A* 112, 13267–13270 (2008).
- I. S. K. Kerkines, Z. Wang, P. Zhang, and K. Morokuma, Photodissociation of ClN₃ at 157 nm: Theory suggests a pathway leading to cyclic-N₃, *J. Chem. Phys.* 129, 171101/1-5 (2008).
- R. Cao, J. W. Han, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, K. I. Hardcastle, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, M. L. Kirk, D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii and C. L. Hill, Late transition metal-oxo compounds and open-framework materials that catalyze aerobic oxidations, *Adv. Inorg. Chem.*, 245-272 (2008).
- ★L. W. Chung, S. Hayashi, M. Lundberg, T. Nakatsu, H. Kato and K. Morokuma, Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12880-12881 (2008).
- ★L. W. Chung, X. Li, H. Sugimoto, Y. Shiro, and K. Morokuma, A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO), *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12299-12309 (2008).
- 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. C* 112, 12697-12705 (2008).
- D. Kazachkin, Y. Nishimura, S. Irle, K. Morokuma, R. Vidic and E. Borguet, Interaction of acetone with single wall carbon nanotubes at cryogenic temperatures: A combined temperature programmed desorption and theoretical study, *Langmuir*, 24, 7848-7856 (2008).
- ★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* 2, 1437-1444 (2008).
- J. Moc, D. G. Musaev and K. Morokuma, Zeolite-supported palladium tetramer and its reactivity towards H₂ molecules: computational studies. *J. Phys. Chem. A* 112, 5973-5983 (2008).
- A. Altun, S. Yokoyama, K. Morokuma, Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Studies Exploring Spectral Tuning Mechanisms in Rhodopsins and Other Photoactive Proteins, *Photochem. Photobio.*, 84, 845-854 (2008).
- A. Altun, S. Yokoyama, and K. Morokuma, Spectral Tuning in Visual Pigments: An ONIOM(QM:MM) Study on Bovine Rhodopsin and its Mutants, *J. Phys. Chem. B*, 112, 6814-6827 (2008).
- M. Uchiyama, Y. Kobayashi, T. Furuyama, S. Nakamura, Y. Otani, Y. Kajihara, T. Miyoshi, T. Sakamoto, Y. Kondo, and K. Morokuma, Generation and Suppression of 3-/4-Functionalized Benzynes Using Zinc Ate Base (TMP-Zn-ate): New Approaches to Multi-substituted Benzenes, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 472-480 (2008).
- 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。

生体分子系の立体構造変化と機能

Conformational change of bimolecular system and its relation to function

○北尾 彰朗、城地 保昌、竹村 和浩、YANG, Lee Wei、CHNG, Choon-Peng、二島 渉、桜庭 俊、田口 淳子、原田 隆平、原 真佐夫、DING, Yuexi (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。全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現状のもと、本申請課題では、粒子数数万から数百万の異なるスケールの生体分子系のシミュレーションによって次の目的で分子機能解明を目指した研究を行う。

[目的 1] 細菌に感染する際に T4 ファージは、細菌表面に到達し先端にある蛋白質 gp5 の 3 量体 (原子数約 3 万) を細菌の外膜 (脂質二重膜) に貫通させる。ここでは gp5 を脂質二重膜に挿入する過程を計算機上に再現し、ウィルス感染の初期過程のメカニズムを原子レベルで解明する。[目的 2] 腫瘍遺伝子群の一つである Ras 蛋白質は、成長因子からのシグナルを MAP キナーゼへと伝達する G 蛋白質の一種である。自由エネルギー地形の観点に基づき構造変化を追跡する手法の開発し、Ras 蛋白質が、どのようなメカニズムによって GTP の化学エネルギーを構造変化のエネルギーに変換しているのかを解析する。[目的 3] 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、回転モーターのトルクをプロペラであるべん毛繊維に伝播する分子のユニバーサルジョイントである。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。実験的には観ることのできないこの過程を大規模分子動力学計算を用いて再現し、詳細なメカニズムを明らかにする。

本年度は主に大きな研究成果が得られた、上記「目的 1」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 (次頁図 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、リゾチーム部、βヘリックス部で構成されている。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βヘリックス部を繋ぐリンカは、3 量体形成時は残基番号 351-352 間のペプチド結合が切れた状態にあり、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、C 末端に位置するβヘリックス部は、感染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。βヘリックス部は、その名の通り、水素結合でお互いに硬く結合された平行なβヘリックスで構成されている。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子顕微鏡像からは 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、原子数約 100 万個に及ぶ蛋白質・脂質二重膜・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 が膜を貫通していく過程をシミュレートした (図 1 右)。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(diioleoyl phosphatidyl ethanolamine)を使用した。gp5-尾鞘間とのずれがないと仮定し、経路を通すための強制力として、OB フォールド部の C_α原子にスクリー状に並進と回転を組み合わせたピッチ 580.1 Å/回転のフォースバイアスを断続的にかけた。

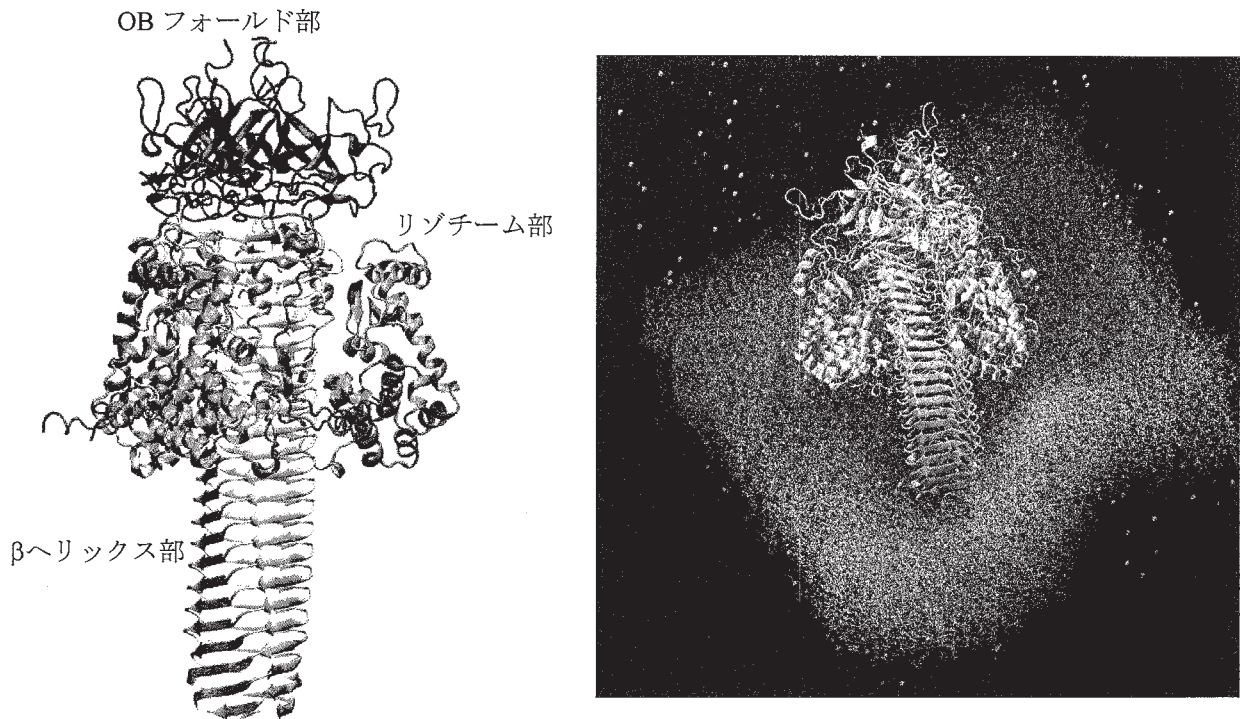


図 1 gp5 分子 3 量体の立体構造 (左) とシミュレーションシステム (右)

3 研究成果

T4 ファージの感染機構解析

経路を通すための強制力として、0.2 ns に 2 Å 下降するフォースバイアスをかけ、膜貫通過程をシミュレートした。シミュレーションの結果、次頁図 2 に示したように、膜貫通過程で様々な興味深い現象が観測された (βヘリックス先端と脂質膜の頭部は初期配置で約 10 Å 離れている)。

βヘリックス部が外膜に到達し大きく変形させる (0~50 Å)。βヘリックスの中程に VXGXXXXX モチーフが存在し、VG 間の X は正と負の電荷のアミノ酸が交互に並んでいる。正と負の電荷が交互に並ぶことにより、脂質頭部と頻繁に水素結合を形成しながら相互作用し、外膜が大きく曲げるのを補助している。一方、内膜はゆるやかに曲がるのみでほとんど変形しない。リゾチーム部は 80 Å で膜に到達後、膜に穴が開くまで外膜の脂質頭部を下向きに押し付ける。

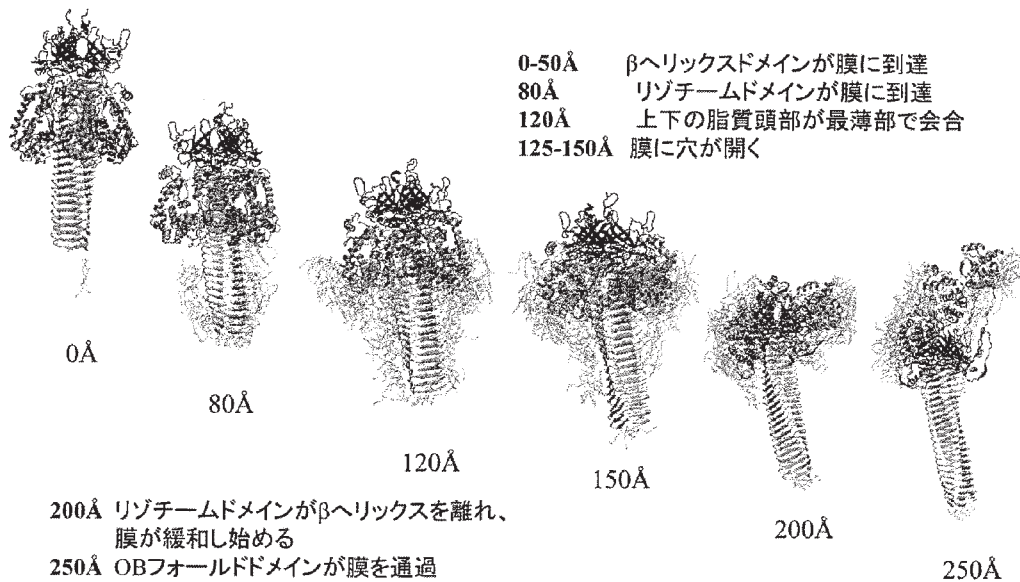


図2 膜貫通過程における gp5 移動距離(Å)とイベントとの関係

120 Å では、βヘリックス先端部の直下に位置し、押し下げられた結果、外膜表面の曲率が最も大きく脂質二重膜の厚み最も小さい部分で、外膜と内膜の脂質頭部が会合する。その後 125~150 Å では、会合した脂質頭部の配向が変わり親水性の穴を形成する。

穴が形成された後、脂質頭部は前述した交互に正負の電荷を有するアミノ酸配列と効果的に水素結合先を変えることで、βヘリックスと距離を保ちながら表面をスライドする。βヘリックス表面をスライドした後に、脂質頭部は次々にリゾチーム部へ結合する。リゾチーム部はβヘリックスの根元に近いリンカ部(380~391)を支点とするヒンジ運動によりβヘリックスから離れる方向に開く。リゾチーム部に結合した脂質頭部はさらに外側へと移動し、βヘリックス部に追従する OB フォールド部が通過できるほど穴が大きくなる。

昨年度までの gp5 の水中における平衡状態の解析では、βヘリックス部が固いこと、リゾチーム部がドメインを維持しながら独立に揺らいでいることが明らかとなっており、新たにこれらの性質が密接に連携して膜貫通を実現していることが示された。

次に、フォースバイアスの条件を変えたシミュレーションを行い、脂質二重膜に穴が開く様子に差があるのか、どのぐらいの力(エネルギー)が必要になるのかを解析した。0.4 ns に 2 Å 下降という条件でフォースバイアスをかけた場合、親水性の穴ができた後にβヘリックスが屈折し、脂質膜平面とほぼ平行になるという結果が得られた。しかし、二重膜に穴が形成するまでの過程は 0.2 ns に 2 Å 下降させた場合と同様であった。従って、上述した膜貫通のメカニズムおよび gp5 の位置に依存した各イベントは、フォースバイアスを加えるためのリファレンスの移動の速さには依存せず共通である。

脂質膜貫通に必要なフォースバイアスを図3に示した。0.2 ns に 2 Å 下降させた場合(△)、0.2 ns に 4 Å 下降させた場合(□)ともに脂質膜と垂直方向(Z方向)の力(図3左、zforce)は、膜に穴が開く直前に最大となり徐々に弱くなっている。一方、回転方向のトルク(図3右、torque)は、シミュレーション開始時より一定量が必要であり、リゾチーム部が脂質膜に到達するとさらに大きくなっていることがわかる。また、

膜貫通の途中で gp5 を固定し、二重膜を緩和するシミュレーションを行い、gp5 を途中で固定せずに貫通させた時との差を評価し、膜貫通に必要なエネルギー(仕事)を見積った。下向きの力による仕事が 2065 kcal/mol、トルクによる仕事が 173 kcal/mol で合計 2238 kcal/mol あると算出された。参考値ではあるが、尿素を加えて尾鞘部が収縮した場合の熱量測定から見積もられる最低のエンタルピー変化が 3450 kcal/mol 程度と同じオーダーの値が得られている。

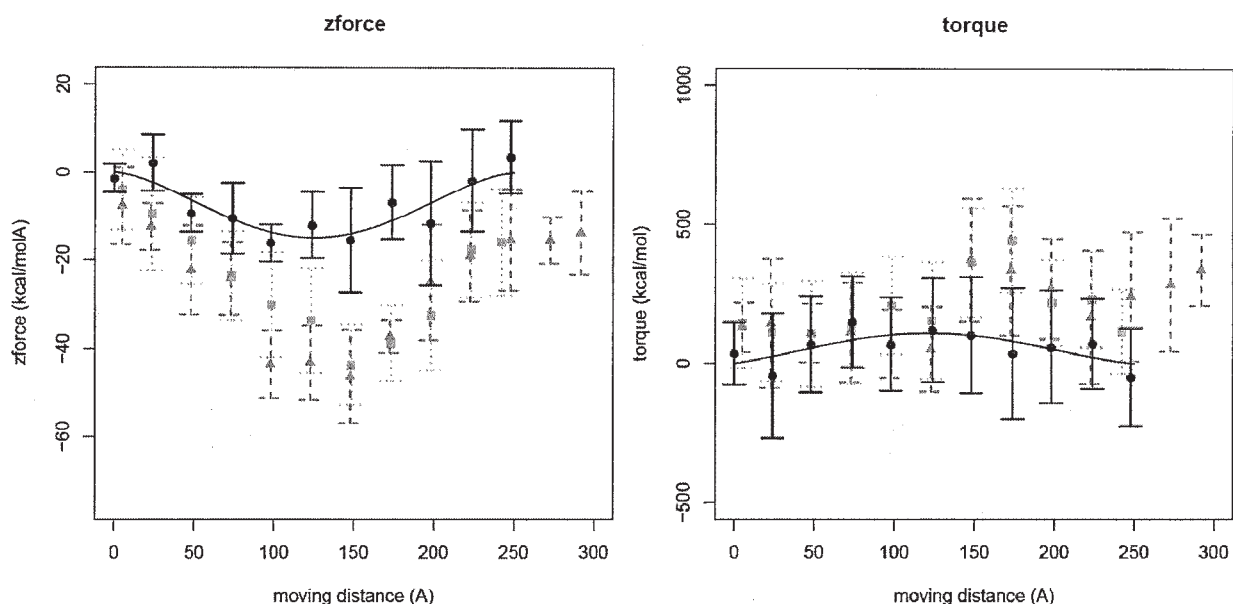


図3 膜貫通に必要な外部からの力

以上のように gp5 の膜貫通シミュレーションを通して、剛直なβヘリックスやリゾチーム部のヒンジ運動などの構造やダイナミクスが機能と密接に関わっていることを示した。実験では得られない詳細な段階的イベントを明らかにし、それに必要な仕事も見積もることができた。得られた結果については現在論文章稿中であり、近々投稿する予定になっている。

4 発表、出版実績または予定

- H. Nakagawa, Y. Joti, A. Kitao, and M. Kataoka, *Biophys. J.*, 96, 2008, 2916-2913, Hydration affects both harmonic and anharmonic nature of protein dynamics
- L.W. Yang, E. Eyal, I. Bahar, and A. Kitao, *Bioinformatics*, 24, 2009, 605-614, Principal Component Analysis of Native Ensembles of Biomolecular Structures (PCA_NEST): Insights into Functional Dynamics
- W. Nishima, G. Qi, S. Hayward, and A. Kitao, *Bioinformatics*, 24, 2009, 628-635, DTA: Dihedral transition analysis for characterization of the effects of large main-chain dihedral changes in proteins
- (★) S. Sakuraba, A. Kitao, *J. Comput. Chem.*, published on line, Multiple Markov transition matrix method: Obtaining the stationary probability distribution from multiple simulations

金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○関山 秀雄 (静岡理工科大)

1 研究目的

遷移金属クラスターの分子設計に関する研究を計画中である。その前段階として、ここ数年、簡単な分子の多量体における非経験的計算を行い、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE: Basis Set Superposition Error), 分子間ポテンシャル, 安定構造について検討してきた。今回は、昨年に引き続き、2分子クラスター $\text{CF}_3\text{OCF}_3/\text{H}_2\text{O}$ の分子間ポテンシャル, 安定構造について研究した。

2 研究方法

計算は非経験的方法によりプログラム Gaussian03 で行なった。これまでの分子クラスターの計算と同様に、構造パラメーターの実験値を比較的よく再現できる MP2/aug-cc-pVTZ の方法で行った。 CF_3OCF_3 と H_2O の2分子間の種々の配向についてのポテンシャル曲面を計算した。相互作用エネルギーについては、基底関数重ね合わせ誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)補正を、Boys らによる counterpoise 法で行った。安定構造を探したのちは、振動数計算により振動解析を行なった。

3 研究成果

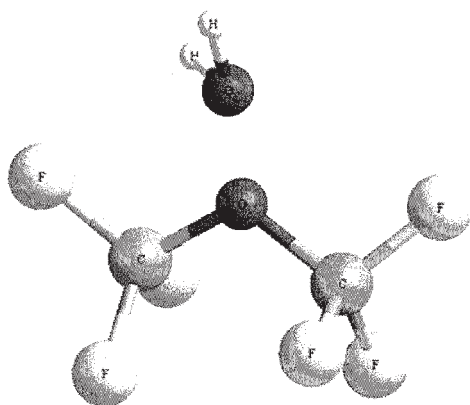


図1 $\text{CF}_3\text{OCF}_3/\text{H}_2\text{O}$

得られた安定構造を図1に示す。昨年報告した $\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ では、 H_2O 分子は CH_3OCH_3 分子の酸素原子Oの非共有電子対の方向にほぼ存在し、 $\text{O}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)\cdots\text{H}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ が直線に近い水素結合のような形になっていたが、今回の $\text{CF}_3\text{OCF}_3/\text{H}_2\text{O}$ では、 H_2O 分子は CH_3OCF_3 分子のOの非共有電子対の方向にあり、しかも H_2O 分子のOが CH_3OCF_3 のOの方を向いた形となっており、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ とはかなり異なった構造を示している。 CF_3OCF_3 は0.04Debyeの双極子モーメントを持ち、 CH_3OCH_3 の1.65Debyeと比べるとほぼ無極性分子に近い。このため、水素結合のような配向力がほとんどなく、水素

結合に近い $\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ とは異なった構造になったと考えられる。今後、相互作用エネルギーの中の成分分割の計算を詳細に行い、相互作用の起源を明らかにする予定である。

4 発表、出版実績または予定

★関山, 森田, 中村, 第31回情報化学討論会 2008.11 (東京) .

高分子系の熱拡散現象に関する非平衡シミュレーション

Non-equilibrium molecular simulation of thermodiffusion in polymer solutions

○寺尾 貴道 (岐阜大学工学部)

1 研究目的, 内容

近年, 熱拡散現象と呼ばれる非平衡特性の性質に興味が持たれている. 熱拡散現象とは, 温度勾配がある系において系を構成する物質に濃度勾配が発生する現象である. 一様な混合物の系に温度勾配を与えると, 熱的な拡散によって片方の成分が高温領域に, もう片方の成分が低温領域において高い濃度分率を示すという現象が実験的に報告されている. この熱拡散現象を用いる事により, 混合物を分離する, 或いは不純物の混ざった物質を純度の高い物質にする, 等という事が可能になると期待される. 過去の研究において, 低温領域にはサイズが小さな粒子や質量の大きな粒子が集まる傾向が報告されているが, その微視的なメカニズムに関しては未知の点が数多い. 本論文では上記の問題に関連して分子シミュレーションを行い, その動的性質について明らかにした.

2 研究方法, 計算方法

本研究では上記の問題について, 非平衡条件下における高分子系の性質に関する分子シミュレーションを行い, その動的性質について明らかにした. 具体的には高分子系に温度勾配を発生させ, その結果生ずる高分子の濃度勾配の大きさを数値的に評価する事により, 高分子系の熱拡散現象に関する一般的性質について議論した.

3 研究成果

上で述べた非平衡分子シミュレーションを行った結果から, (i) 熱拡散現象において, 高分子鎖は低温領域に集まる傾向にある (ii) 熱拡散現象における高分子の濃度勾配の大きさは, 温度勾配の大きさに比例する (iii) 高分子鎖が長い系ほど, 熱拡散における高分子の濃度勾配がより顕著に現れる, という結論が得られた. また, 実用上重要なもう一つの非平衡特性である粘性率に関しても数値的研究を行い, 高分子系における粘性率のシアレート依存性について数値的に明らかにした. その結果, 粘性率はシアレートが大きくなるにつれて単調に減少し, そのシアレート依存性 $\eta(\dot{\gamma})$ はほぼ $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 - A\dot{\gamma}^2$ (A は定数) という関係式に従うという結論が得られた. 上記の関係式から, ゼロシア極限における高分子系の粘性率 η_0 に関して, その高分子鎖の長さ依存性, 及び濃度依存性について数値的に明らかにした.

4 発表, 出版実績または予定

本センターの計算機利用に基づく研究発表に関しては, 現在準備中である.

多成分分子理論の開発および水素結合系への応用

Development of the multi-component molecular theory and its application to hydrogen bonding system

○立川 仁典 (横浜市立大学)

1 研究目的、内容

電子スペクトルは分子を特徴づける基本的な性質であり、その理論的予測には非経験的分子軌道計算 (*ab initio* MO 計算) が有効な手段である。しかし、静的な *ab initio* MO 計算では不連続な“棒状の”スペクトルしか得ることができず、実験で得られる分布をもった“帯状の”スペクトルを再現することはできない。そこで、電子・原子核の全自由度を量子的に取り扱い、温度効果も考慮することのできる *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法を用いて電子スペクトルの解析を行った。モデル分子としてエチレンを取り上げ、計算結果と実験結果とを比較することによって、本手法の有用性を確認し、また、核の量子効果が電子スペクトルに及ぼす影響を考察した。

2 研究方法、計算方法

電子状態の評価は、基底状態には MP2 法を、励起状態には MP2 法と同等の精度を有する CIS(D)法を用いた。基底関数は、ともに 6-31+G*を用いた。PIMD 計算における計算条件を、温度 300K、各原子核の量子性を表現するビーズ数を 16 に設定し、 $\Delta t=0.1\text{fs}$ で 10000 配置を熱平衡に用い、40000 配置を標本抽出した。

3 研究成果

Figure 1 にエチレンの電子スペクトルを示す。Figure 1 の実線は原子核の熱的及び量子的揺らぎを考慮した *ab initio* PIMD 計算による結果を、点線は熱的揺らぎのみを考慮した *ab initio* 分子動力学(classical MD) 計算による結果を、垂線は平衡構造での振動子強度を示す。エチレンの平衡構造 (D_{2h} 対称性) では静的な *ab initio* 計算から、許容遷移は $B_{1u}(8.14\text{eV}, 10.9\text{eV}, 11.1\text{eV})$ 、 $B_{2u}(10.6\text{eV})$ 、 $B_{3u}(7.76\text{eV}, 9.52\text{eV})$ の 6 本が得られた。これに対して古典 MD 計算で熱的な寄与による幾何学的構造の揺らぎを考慮すると、分子振動によって大きく構造が歪んだため、電子スペクトルは線スペクトルではなく連続スペクトルとなった。さらに、量子ゆらぎをも考慮した *ab initio* PIMD 計算では、吸収帯がより広がり、実験で得られるような幅広のスペクトルを得ることができた。7.76eV (R 状態、 $\pi 3s$ 遷移) と 8.14eV (V 状態、 $\pi \pi^*$ 遷移) 付近のピークに着目すると、平衡構造と、古典 MD 及び PIMD 計算での強度の関係が逆転した。これは、C-C 間の揺らぎにより $\pi \pi^*$ 遷移の分布が広がり、 $\pi 3s$ 状態と $\pi \pi^*$ 状態が近接しながらともに低エネルギー側にシフトするためであることが解った。

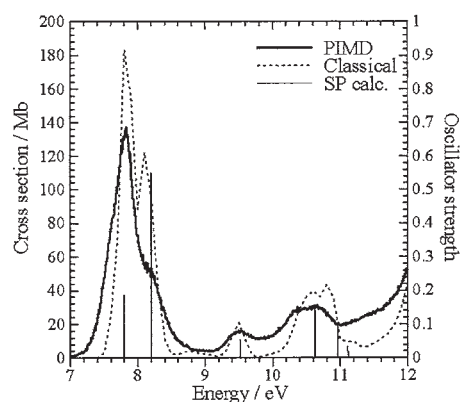


Figure 1. Spectrum of ethylene.

4 発表、出版実績または予定

- 杉本昌崇, 志賀基之, 立川仁典; “*Ab initio* 経路積分分子動力学法を用いた電子スペクトルの解析”, 分子科学討論会 2008 (福岡)、その他

凝縮系における分子ダイナミクス

Molecular Dynamics in Condensed Phases

○富永 圭介、山口 小百合、平井 聡里、小谷 歩美
(神戸大学分子フォトサイエンス研究センター)

1 研究目的、内容

現在、超短パルスレーザーを用いた分光手法により、凝縮系、特に液体、溶液中における分子間相互作用やダイナミクスに関する研究が精力的に行われている。凝縮相中では、水素結合や分散力などの弱い相互作用により、二量体や錯体、さらに水素結合ネットワークの形成などがおこり、振動状態、電子状態に影響を及ぼす。また、ポリペプチドの低振動モードはタンパク質の機能の発現を理解する上できわめて重要である。本研究では、分子会合体の構造や振動状態、またポリペプチドの低振動ダイナミクスを、高精度の分子軌道計算から求め、実験結果との比較検討を行う。

2 研究方法、計算方法

使用したプログラムは gaussian 03 である。

3 研究成果

3.1 ベンゾニトリルを含む分子会合体

ベンゾニトリルやアセトニトリルなど、CN 基を持つ分子は、溶液中の赤外スペクトルに特異的な濃度変化および溶媒変化を示す。特に、CN 伸縮振動に相当する 2150cm^{-1} 付近のバンドは溶媒により濃度変化、溶媒変化が大きく異なる。溶媒により、低波数シフトする場合と高波数シフトする場合がある。また、モル吸光係数は、ヘキサン中では濃度の増加に伴い増加する。その原因を理解するため、真空中におけるベンゾニトリルを含む分子会合体の安定構造と CN 伸縮振動の振動数を求めた。分子間の弱い相互作用を取り扱うため、手法としては MP2 と、基底関数として 6-31G++(d,p)を用いた。表 1 にその計算結果を示す。ベンゾニトリル

表 1. ベンゾニトリルとそれを含む会合体の計算結果


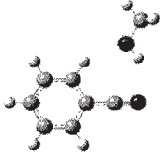
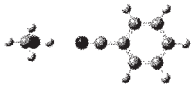
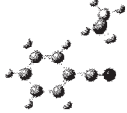


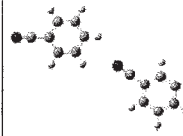
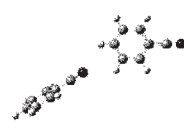
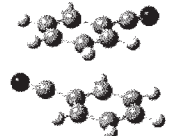
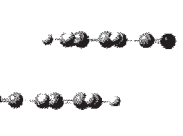
					
E (a.u)	-323.52985660	-438.93439530	-438.93268421	-478.12372280	-478.12129124
CN伸縮振動 (cm ⁻¹)	2166.14	2182.12	2198.83	2180.14	2196.68
赤外強度	2.1573	7.2476	6.3991	6.0604	6.6049
安定化エネルギー (kcal/mol)		6.68	5.60	7.16	5.64
結合距離	1.18494	1.18533	1.18336	1.18556	1.18363

表 1 の続き

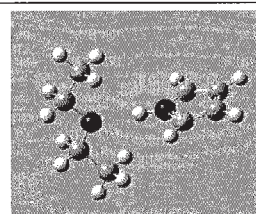
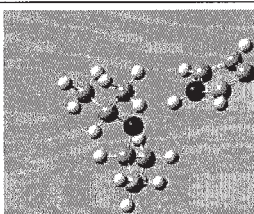
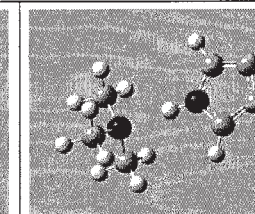
					
-647.07136865	-647.06563184	-647.06598370	-647.07797517	-647.0726137	
2186.02 2186.39	2183.7 2185.8	2184.65 2186.97	2180.02 2180.62	2181.34	
13.7055 0.004	2.0511 2.5539	2.1839 2.6544	0.9221 0.7521	2.0627	
7.31	3.71	3.93	11.46	8.10	
1.18484	1.18519 1.18489	1.18506 1.18481	1.18571 1.18567	1.18544	

が、メタノールと会合体を形成した場合、また二量体を形成した場合について結果を示すが、赤外強度は常に増加し、メタノールと会合体を形成すると CN 伸縮振動は高波数シフトする。一方、ヘキサン中では、ベンゾニトリルの濃度増加に伴い、モル吸光係数の増加と低波数シフトが実験から観測された。この変化を二量体形成によるものと考え計算を行なったが、低波数シフトを再現することはできなかつた。今後、他の手法や基底関数、また溶媒の効果をとりいれるなど、検討を行なっていく。

3.2 ピロールの水素結合性錯体

ピロールは四塩化炭素などの無極性溶媒中で塩基と水素結合性錯体を形成する。異なる塩基により、ピロールの NH 伸縮振動の振動数シフトと強度変化が異なる。その様子分子軌道計算から調べた。手法としては DFT, B3LYP、基底関数として 6-31G++(d,p)を用いた。表 2 にその結果を示す。水素結合を形成することによ

表 2.ピロールの水素結合性錯体の計算結果

分子			
	(Pyrrole)-(Diethyl Ether)	(Pyrrole)-(Diisopropyl Ether)	(Pyrrole)-(Triethyl Amine)
cm ⁻¹	3536.84	3514.61	3319.25
赤外活性強度	592.3516	661.8289	1248.4758

り、振動数が低波数シフトすること、強度が増加することなどが示され、変化の様子は実験的に観測された結果と一致する。

4 発表、出版実績または予定

[1] “Vibrational Dynamics of Benzoic Acid in Nonpolar Solvents Studied by Subpicosecond Infrared Pump-Probe Spectroscopy”, S. Yamaguchi, M. Banno, K. Ohta, K. Tominaga, and T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 238 (2008).

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

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

本研究では、タンパク質-リガンド複合体予測構造に対して分子シミュレーションを行い、その精密化および妥当性の評価を行った。タンパク質-リガンド複合体構造の予測は医薬品設計において重要な役割を果たしている。タンパク質-リガンド複合体構造を予測する手法は数多くあり、またそれらを実行するためのスコア関数も多数提案されているが、一方で決定版となりうるようなスコア関数はいまだ存在しない。スコア関数はタンパク質-リガンド間の結合自由エネルギーを簡便に算出する近似関数であるが、計算化学的手法において結合自由エネルギーを精密に計算する場合には分子シミュレーションが必要となる。そこで本研究では、予測構造の妥当性の評価に分子シミュレーションが有用であるか否かを調査した。現在のところ、一般に分子シミュレーションによる結合自由エネルギー計算はリガンドの選別に使用され、予測構造の妥当性評価に使用されることは少ないため、これが可能であるか否かを調査することは非常に重要である。また、複合体予測構造のシミュレーションそのものに加えて、分子シミュレーションに際して必要な、補酵素やリガンドについての力場パラメータの作成も同時に行った。さらに、より高速に計算が可能な分子シミュレーションプログラムの開発についても行っており、開発したプログラムを使用した場合の計算時間や精度等の評価も行った。

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。実際の計算においては、まず *brownian* の評価から行った。この計算に際しては、サイズの異なる 7 種類のタンパク質を用意し (PDB ID: 6PTI, 1DT4, 1NKL, 1D6O, 2FJY, 1MHQ, 1P38)、それらに対する計算時間を MD と BD で比較した。このとき、6PTI と 1P38 については Altix4700 の 1 core を使用した計算から 2, 4, 8, 12, 16, 32 core を使用した計算まで、CPU core 数をさまざまに変化させて評価を行った。MD における溶媒効果は一般化 Born 法を用いている。シミュレーション時間としては、1P38 では 100 ps、それ以外では 1 ns まで計算を行った。引き続きタンパク質-リガンド複合体の分子シミュレーションのための準備を行った。これについては補酵素およびリガンドのための力場の開発を主に行った。対象としたのはアセチル補酵素 A などに見られるチオエステルと、医薬品にしばしば見られる部分構造であるスルホンアミドである。チオエステルに対しては構造を簡略化したモデルを構築し、MP2/6-31G(df,p)による構造最適化後、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ によってエネルギープロファイルを求め、力場パラメータを算出した。スルホンアミドについては実験的に立体構造の報告されている 6 種類の誘導体を用意し、半経験的分子軌道法、非経験的分子軌道法、密度汎関数法を用いて構造最適化を行い、計算結果の手

法依存性について検討した。最後に、実際にタンパク質-リガンド複合体についての分子シミュレーションを行った。手法としてはMD, BDの両方を用いた。MDにおける溶媒効果としては一般化Born法による連続体溶媒モデルを使用した。対象とした系はPDB IDで1HPV, 1NNB, 1PPC, 1PPK, 4DFR, 8ABPの6つである。これらに対してドッキングプログラムGOLDでドッキング計算を行い、結晶構造に近い構造と大きく外れた構造の両方に対してシミュレーションを行った。これらに対してまず0 Kから300 Kまでの昇温MDを行い、その後実際のシミュレーションを行った。

3 研究成果

まず *brownian* の評価については、いずれの系についてもMDと比較して計算時間が大幅に短縮されたが、特に系の規模が大きくなるほどその短縮効果が大きいという結果になった。使用したCPUコアが少ない場合(2 core)、今回使用した系の中で最も大きい1P38ではBDはMDの10倍以上高速に計算が実行できており、限られた資源で迅速に計算を行うという目的に対して *brownian* が有用であることがわかった。また、1 nsに渡る計算を行った後の構造を見た場合、いずれの系も構造が大きく壊れておらず、MDとほぼ類似した構造が得られていた。これらの結果から、高速な分子シミュレーションプログラムとして *brownian* が有効であることがわかる。一方で使用するCPU coreを増加させた場合の並列化効率については頭打ちが見られており、並列化に関してはさらなる工夫が必要であることが示唆された。

次に硫黄含有系の量子化学計算については、チオエステルにおいては密度汎関数法が必ずしも有効に機能しないことが判明した。また、スルホンアミドに対してはf型の分極関数の重要性が示唆された。これらの結果から、硫黄含有系では手法の選択に細心の注意が必要であることがわかったが、特に基底関数の選択に留意する必要があるものと考えている。計算速度の観点から考えると既存の分子力場や半経験的分子軌道法などが利用できることが望ましいが、本研究の結果これらの手法ではいくつかの構造的特徴を正しく計算できないことがわかった。特にスルホンアミド窒素周辺の立体構造が実験結果や高精度計算手法の結果と大幅に異なっており、電子状態を正確に計算できていないことを示唆している。これらの結果をふまえてチオエステル系の分子力場パラメータを算出した。

最後に、複合体予測構造の分子シミュレーションについては、1NNBについては正解構造と不正解構造でリガンドの配置に大きな差が現れており、不正解構造では複合体を保てない可能性が示唆された。これは分子シミュレーションで複合体予測構造を評価できる可能性を示している。一方でそれ以外の系については複合体構造のみならずタンパク質構造自体が崩れていた。これはBD, MDの双方に対して起こっており、それどころか予備計算(昇温MD)の段階で崩れ始めていた。このことは連続体溶媒モデルによる計算の限界を示唆しており、明示的に水分子を加える必要があるのではないかと考えられる。そこで現在引き続き明示的に水分子を加えた場合の分子シミュレーションを行っている。

4 発表、出版実績または予定

★Akifumi Oda, Noriyuki Yamaotsu, Shuichi Hirono, Ohgi Takahashi, Brownian dynamics simulations of a wild type and mutants of bovine pancreatic trypsin inhibitors, Biol. Pharm. Bull., 31, 2182-2186 (2008).

★小田彰史、高橋央宜、鷹野優、中村春木、山乙教之、広野修一、タンパク質-リガンド複合体の予測構造に対する分子シミュレーション、第8回蛋白質科学会年会 (2008).

★小田彰史、高橋央宜、鷹野優、チオエステル基周辺の構造変化に伴ったエネルギーの変化に関する量子化学的研究、第46回日本生物物理学会年会 (2008).

ガラス系の遅い動力学の基礎研究

A fundamental study on the slow dynamics of glass-forming systems

○赤石 暁（首都大学東京 理工学研究科）

1 研究目的、内容

ガラスや過冷却液体に見られる”動的不均一性”と呼ばれる現象と、局所秩序構造の動力学的性質との関係を調べるのが、本研究の目的である。

結晶状態のような長距離秩序が存在せず、非常に長時間の緩和を示すガラス系では、粒子の運動が空間に不均一に変化する、動的不均一性と呼ばれる現象がみられる。コロイド分散系などの様々な系で観測される動的不均一性は、ガラス系の持つ長時間相関の原因と考えられ、ガラス系を特徴づける重要な性質の一つである。

本研究では、動的不均一性を示すガラスのモデルとして、双曲平面上の剛体粒子系を考える。負曲率の空間である双曲平面では、並進対称性が失われ長距離秩序が存在せず、粒子配置の長時間での変化はガラス的な構造緩和を示す。局所的な秩序構造が三角格子構造であること、系のガラス性に関わるパラメータが曲率のみであることから、双曲平面剛体粒子系は最も単純なガラスのモデルである。

2 研究方法、計算方法

双曲平面剛体粒子系の分子動力学シミュレーションを行い、局所秩序構造である三角格子構造の時間的、空間的な変化を調べる。時々刻々の粒子配置について、隣接する粒子の配置構造の変化を追跡する。

計算プログラムはC言語を用いて、剛体粒子のイベントドリブンタイプの時間発展アルゴリズムにより分子動力学シミュレーションを行った。双曲平面上では、任意の2粒子の衝突時間を初期位置、初期速度の関数として陽に解くことができないため、衝突のたびにニュートン法により衝突時間を求めた。

3 研究成果

双曲平面上の剛体粒子モデルの分子動力学シミュレーションを行い、一定時間での粒子の運動の移動度を調べた。局所秩序変数を導入し、移動度と秩序変数との対応関係を調べた。

粒子の運動のしやすさを示す（温度に対応する）パラメータ、体積充填率 ϕ （全空間に対する粒子の占める体積の割合）を変化させてシミュレーションを行った。図1に $\phi=0.75$ のときの系のスナップショットと、一定時間での各粒子の移動を矢印で示す。粒子の移動が少なく比較的安定な領域と粒子が大きく移動している領域が空間的に不均一に分布していることがわかる。また、図2に移動距離 d の分布関数を示す。大きな ϕ では分布の裾が広がる傾向がある。 $\phi \sim 0.78$ あたりから粒子の移動度のばらつきが大きくなっている。

粒子の運動の不均一性と粒子配置との対応関係を調べるために、2次元面上の秩序構造である三角格子の局所秩序パラメータ h を次のように定義する：隣接する粒子との配置が三角格子であるとき $h=1$ 、三角格子でないとき $h=-1$ とする。図3に、ある時間間隔での h の時間平均と移動距離 d との関係を示す。大きな ϕ では、大きな移動距離を示す粒子の数が相対的に少なくなり、また h の平均が0付近に集まる傾向があることがわかった。 h の時間平均が0、つまり局所秩序構造と非秩序構造とが頻繁に変化する状態にある粒子の移動度が大きいことから、移動度の空間的な不均一性は曲率の効果（フラストレーション）により局所秩序構

造が空間的に不均一になることに起因することがわかった。

局所秩序構造の時間的な変化を調べるために、 h の時間相関関数を計算した。図 4 に異なる体積密度 ϕ での、相関関数を示す。相関関数は stretched exponential で減衰しており、粒子配置の構造緩和の素過程を局所秩序の構造変化とみなすことができる。

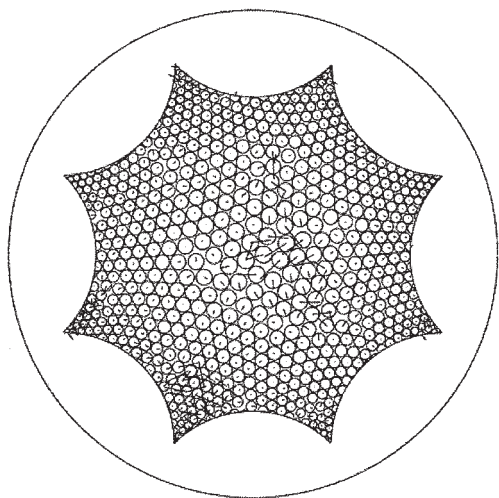


図 1:スナップショット ($\phi=0.75$)

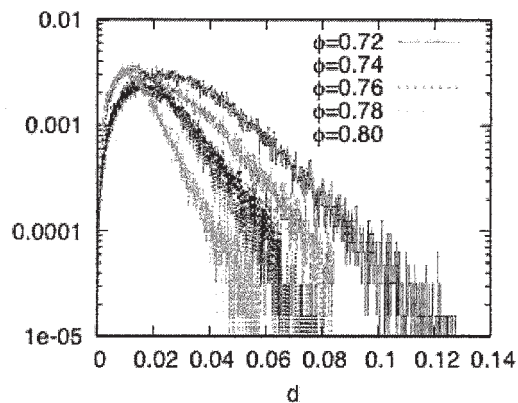


図 2:移動距離の分布関数

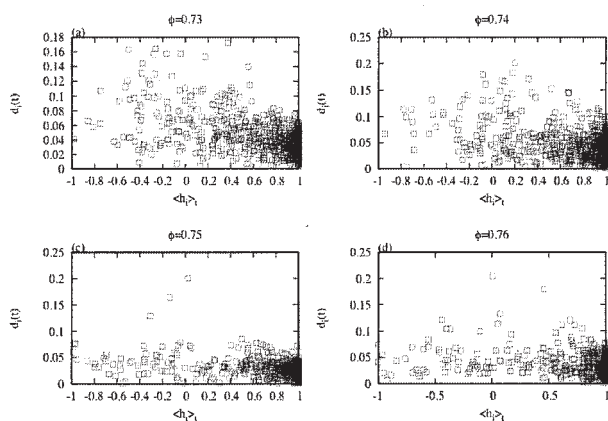


図 3:h の時間平均と d との関係

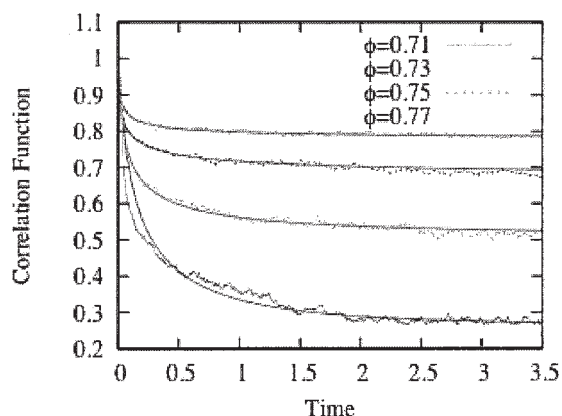


図 4:h の時間相関関数

4 発表、出版実績または予定

★A. Akaishi and A. Shudo, “A study on the slow dynamics of hard disk systems on the hyperbolic plane”, Dynamics Days Asia Pacific 5, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, JAPAN, Sep. 9-12, 2008.

★赤石暁、首藤啓、「定負曲率面における剛体粒子モデルの局所秩序構造」、2008 年日本物理学会秋季大会、岩手大学、2008 年 9 月 20-23 日

★A. Akaishi and A. Shudo, “Frustration and glass dynamics on the hyperbolic plane”, Unifying Concepts in Glass Physics IV, Inamori Hall Shiran Kaikan Kyoto University, Kyoto, JAPAN, Nov. 25-28, 2008.

★赤石暁、首藤啓、「双曲平面における局所秩序と構造緩和」、日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学、2009 年 3 月 27-30 日

芳香族置換反応における反応中間体クラスターの構造解析

Structural analyses of the key intermediate clusters in the aromatic substitutions

○ 水瀬 賢太 (東北大・院理・藤井朱鳥研究室)

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、一般に、図 1 に示す σ -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、 σ -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 σ -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。これ

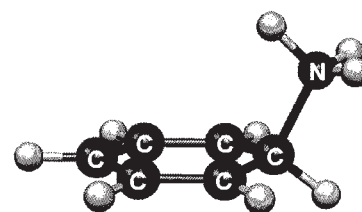


図 1. σ -complex 構造

までに、ハロゲン化ベンゼンの溶媒和クラスターはイオン化に誘起されて置換反応を起こすことが知られているため¹、同様にイオン状態で置換反応を起こすと期待される C_6F_6/NH_3 系、および脱離反応が抑制されるために中間体を効率よく生成すると考えられる C_6H_6/NH_3 系におけるクラスターカチオンを対象とし、 $[C_6X_6(NH_3)_n]^+$ ($X = H, F$) の構造を赤外分光によって解明した。

2 研究方法、計算方法

$C_6X_6/NH_3/He$ ($X = H, F$) 混合ガスによる超音速ジェットの衝突領域にイオン化光 (電子遷移に共鳴する紫外光または 118 nm の真空紫外光) を入射し、生成したイオンの質量スペクトルを測定することで、求核置換反応の進行を検証した。また、生成したイオンのうち、 σ -complex 構造を形成すると期待される $[C_6X_6(NH_3)]^+$ ($X = H, F$) に対して光解離分光法を適用することで赤外スペクトルを測定した。また、得られたスペクトルの解釈のために密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G(2df,2pd)) による構造最適化と、得られたすべての構造に対する基準振動解析 (それぞれの調和振動数を 0.953 倍して補正)、ROMP2/6-311+G(2df,2pd) によるエネルギー値の再評価を行い、実験との比較からクラスター構造を決定した。また、振動数計算と IRC 計算を用い、遷移状態と反応経路についても考察を行った。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

1) C_6H_6/NH_3 系.

図 2(a) に $[C_6H_6(NH_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b) に量子化学計算によって得られた σ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c) にこの系の光イオン化質量スペクトルを示す。図 2(a) と (b) の赤外スペクトルの比較から、 $[C_6H_6(NH_3)_1]^+$ は σ -complex 構造を形成していることが分かる³。しかし、(c) の質量スペクトルには置換反応生成物 ($C_6H_5NH_3^+$ または $C_6H_5NH_2^+$) が観測されていない。このことは、 σ -complex 構造は確かに形成されるが、芳香族置換反応の最終段階である脱離過程へと進行しないことを示している。

2) C_6F_6/NH_3 系

C_6H_6/NH_3 系で置換反応生成物が生成していないのは、適切な脱離基が無いためと考えられる。そこで

脱離基としてハロゲンを導入し、同様の実験を行った。図 3(a)に $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b)に計算によるシミュレーション、(c)にこの系の光イオン化質量スペクトルを示す。(a)と(b)における実験と計算の比較から、この系においても σ -complex 構造が形成されていることが分かる。更に、(c)の質量スペクトルには置換反応生成物($\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^+$)が観測されていることから、実際の芳香族求核置換反応中間体としての σ -complex 構造を観測したということを示している⁴。

本研究の結果は、芳香族置換反応中間体としての σ -complex 構造が気相孤立環境で安定に存在しうることを示した初めての例である。なお、代表利用者は本研究の成果により、第 24 回化学反応討論会のベストポスター賞を受賞した。また、成果の一部は *Nature Chemistry* 誌の Reserch Highlights にて紹介された。

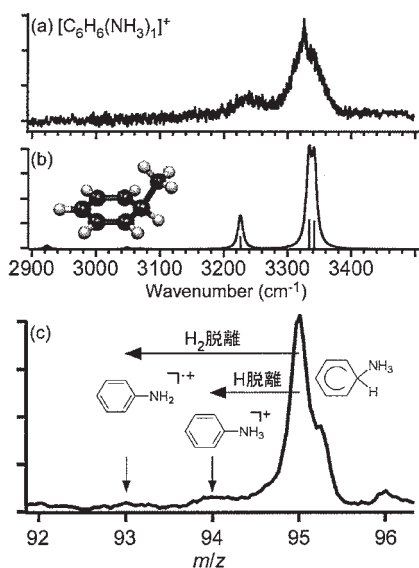


図 2 (a) $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b) σ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c)光イオン化質量スペクトル

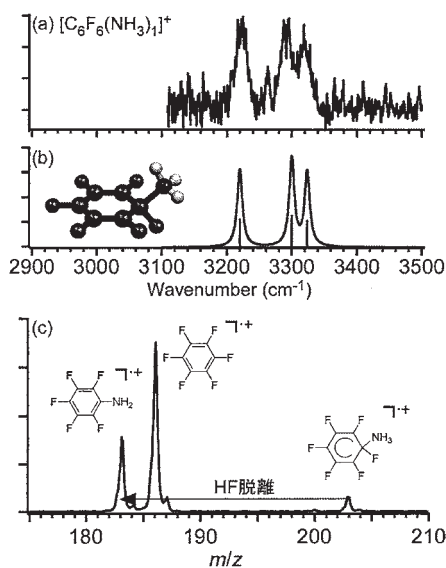


図 3 (a) $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ の赤外スペクトル、(b) σ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c)光イオン化質量スペクトル

4 発表、出版実績または予定

- ★ Spectroscopic Observation of Isolated Reaction Intermediates of the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction: Infrared Spectroscopy of $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n]^+$ and $[\text{C}_6\text{F}_6(\text{NH}_3)_n]^+$.
The 2008 Molecular and Ionic Clusters Gordon Research Conference, Aussois, France, 2008
- ★ 溶媒和型クラスターカチオンにおける芳香族求核置換反応中間体の形成、
第 24 回化学反応討論会、1P01、北海道、2008
- ★ Observation of an Isolated Intermediate of the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction by Infrared Spectroscopy,
Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 6008-6010 (2008).
- ★ 気相孤立系における芳香族求核置換反応中間体の赤外分光、
第 2 回分子科学討論会、3B16、福岡、2008
- ★ Microsolvated Reaction Intermediates in the Aromatic Substitution: Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Cations $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1-7}]^+$. 投稿準備中

ホスフィンスルホン酸/パラジウム触媒系を用いた極性オレフィンの

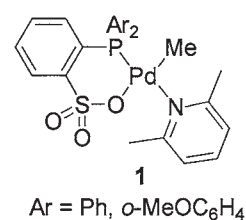
重合反応機構の解析

Analytical study of reaction mechanism in polymerization of polar vinyl monomers using phosphine-sulfonate/palladium catalyst system

○野崎 京子、野田 周祐、中村 晃史 (東大院工)

1 研究目的、内容

我々は最近ホスフィンスルホン酸/Pd 触媒(1)を用いると、酢酸ビニルやアクリロニトリルなどの極性オレフィンとエチレンや一酸化炭素の共重合が進行することを見いだしている。極性オレフィンの配位重合による重合の例はほとんど報告されていなかったが、我々の報告した上記の共重合系は酢酸ビニルやアクリロニトリルの初めての配位重合例である。本研究ではこの特殊な触媒系がなぜ共重合を可能にしたのかを明らかにするために、反応機構的研究を計算化学の見地から行うものである。今年度は、本触媒が選択的に直鎖のポリエチレンを与える理由を解明する。この根本的な疑問点が明らかになることで、極性オレフィンの配位重合に対する理解が深まり、これまで不可能に近いとされていた極性オレフィンの配位重合触媒開発に対して大きなインパクトを与える研究になると考えられる。

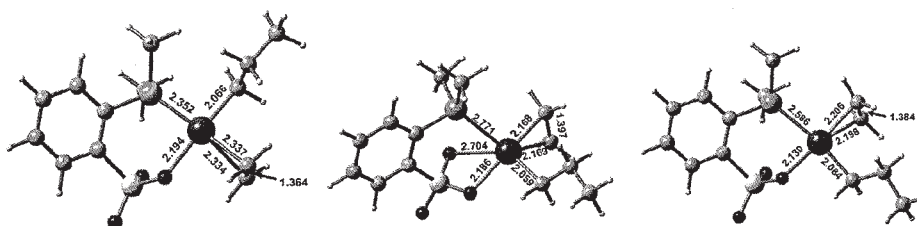


2 研究方法、計算方法

これまでに実験によって得られたホスフィンスルホン酸を配位子として有するアルキルパラジウム錯体の構造を元に、反応中間体として考えられるエチレン錯体や三配位アゴスティックパラジウム錯体等の構造を密度汎関数法およびECP基底を用いてそれぞれ最適化し、これらの構造を明らかにする。また、それぞれの錯体間での遷移状態を求め、重合触媒サイクルの各段階の活性化エネルギーの大きさを明らかにするとともに、考え得る副反応の活性化エネルギーも同時に求めることにより、本触媒が選択的に直鎖のポリエチレンを与える理由を解明する。全ての計算はGaussian 03を用いB3LYPレベルで行った。基底関数としてパラジウムにLan12dを、他の原子に6-31G(d)を適用した。以下の議論は全てギブズ自由エネルギーを用いている。

3 研究成果

まず、計算時間短縮のためリン原子上がメチル基の配位子を用いて考えるエチレンと錯体の反応を調べた。配位子の非対称性により、すべての中間体・遷移状態に cis/trans 異性体が存在する。これらの cis/trans 異性化は、スルホナト基の回転を伴う Berry の擬回転機構で進行することがわかった (Scheme 1)。これをふまえて、エチレンの挿入・cis/trans 異性化・オレフ

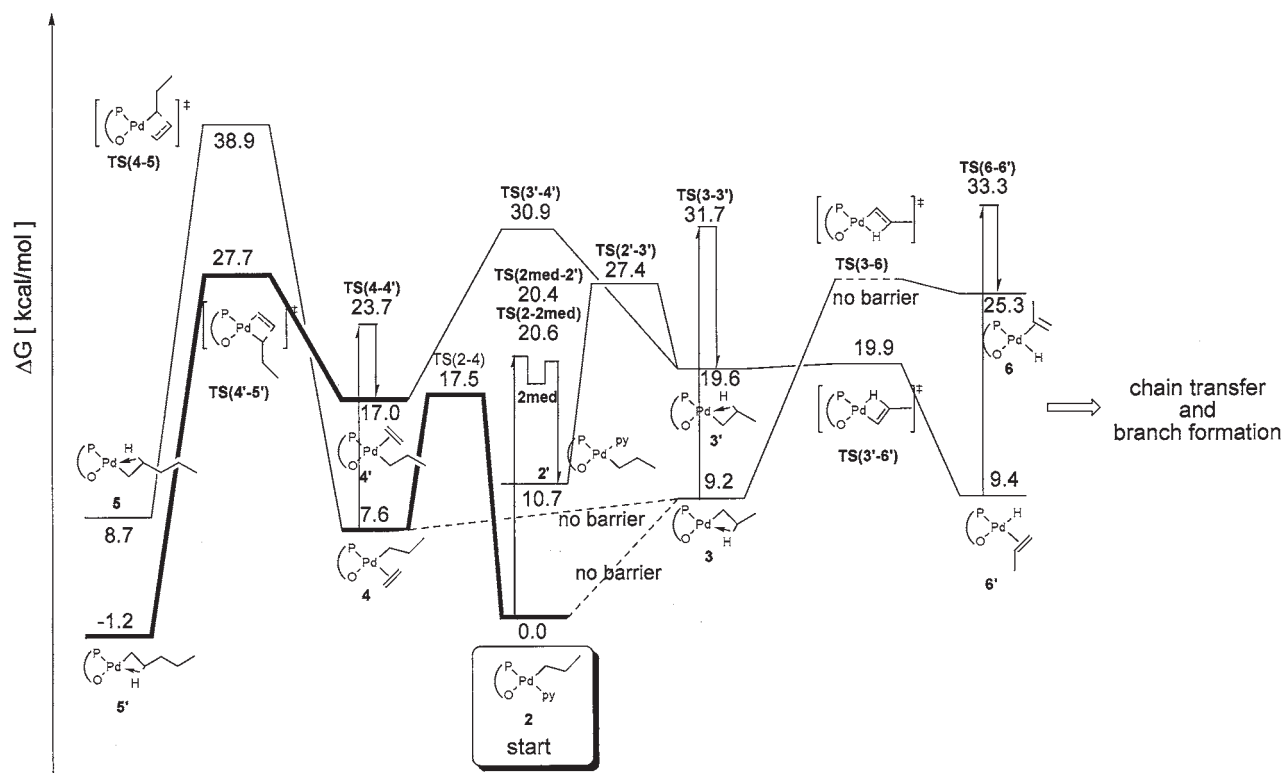


Scheme 1. Cis/trans isomerization of [P-O]Pd(Pr)(ethylene) complex (4).

インの解離・β-H脱離等について検討を行った。エチレンの挿入（伸長反応）は Scheme 2 における太線のルート（2-4-4'-5'）が最も有利であり、2 から 27.7 kcal/mol の障壁で進行することがわかった。一方、β-H脱離に至る経路は 2-3-6 もしくは 2-2'-3'-6' が存在することがわかり、それぞれ 25-7 kcal/mol が必要である。この障壁はエチレン挿入と非常に近い値であり、どちらも可能である。また、β-H脱離後の chain transfer ならびに分岐生成は問題なく進行することがわかった。このことから、エチレン加圧下では系中のエチレン濃度が 4 や 4' の存在比が増えており、挿入が選択的に進行するものと考えられる。実際、過剰のエチレンが存在しない状況ではオレフィンの異性化が進行することが実験的に確かめられており、これは β-H脱離が進行することを示している。

以上のことから、本触媒系では伸長反応であるエチレン挿入と β-H脱離が拮抗しており、エチレンの加圧によって選択的に直鎖のポリエチレンが得られるという興味深い結果が得られた。今後これを踏まえ、極性ビニルモノマーの反応性について詳細に調べる。

Scheme 2. Energy diagram of ethylene polymerization using Pd phosphine-sulfonate complex. (ΔG , kcal/mol)



4 発表、出版実績または予定

- (1) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948–8949.
- (2) Noda, S.; Kochi, T.; Nozaki, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 656–658.
- (3) ★野田周祐・河内卓彌・野崎京子・諸熊奎治・Chung, L. W. 日本化学会第 89 春季年会 3K4-51
- (4) ★宗像景洋・金澤真史・伊藤慎庫・野崎京子 日本化学会第 89 春季年会 3K4-53
- (5) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *submitted*.
- (6) Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *to be submitted*.
- (7) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *to be submitted*.

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

β -cyclodextrin (β CD) の化学的修飾体 (host 分子) と薬物分子 (guest 分子) との新規複合体を調製し、guest 分子の性質を変化させる (例: 安定性の増大や溶解性の改善) と同時に、分子複合体としての新たな機能性 (例: 生体膜親和性の向上) を有する多機能性 β CD (mf β CD) を開発することを目的としている。mf β CD の機能性の本質を解明するため、速度論ならびに量子化学的に検討中である。

胃潰瘍、十二指腸潰瘍の原因とされるピロリ菌除菌を目的とする新規薬剤の開発をテーマに掲げ、現在、ピロリ菌除菌のために使用される抗生物質 amoxicillin (AMPC) と mf β CD との包接化合物 (AMPC-mf β CD) を調製し、AMPC の安定性・殺菌性の向上または AMPC-mf β CD の新規機能性発現について検討している。

2 研究方法、計算方法

H20 年度は実験による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。

【Theme 1】 β CD を構成するグルコース単位は、3 種の水酸基 (2 位、3 位および 6 位) を有する。そのうちのひとつの水酸基に置換基を導入した数種の β CD 誘導体について、Conflex version 6.12 による配座解析の後、最安定配座を構造最適化 (B3PW91/cc-pVDZ レベル) し、置換基の置換位置の違いによる AMPC 包接能の差異について検討した。

【Theme 2】 β CD の包接化による胃内での AMPC 加水分解抑制機構を検討するために、AMPC- β CD 包接化合物のモデルを構築し、構造最適化 (HF/6-31G レベル) 後、包接化合物の分子軌道を精査した。

3 研究成果

【Theme 1】 実験では 3 位の S-配置の水酸基が置換された β CD 誘導体は、AMPC の包接能を殆ど有さないことが明らかになった。この β CD 誘導体の最適化構造は、静電的あるいは立体的に AMPC を包接しにくいことを示し、実験結果を支持した。同様に他の β CD 誘導体の最適化構造も検討したところ、実験結果に相関性のある知見が得られた。

【Theme 2】 AMPC はその構造中に phenyl 環と penam 環を有し、胃内酸性条件下で penam 環が加水分解されて、その抗菌力を失う。従って β CD による AMPC の胃内における安定化は、 β CD が penam 環を包接することによるとしていた。一方、 β CD が phenyl 環を包接化した場合、penam 環は β CD による保護を受けないため AMPC は胃酸で加水分解されると考えてきたが、phenyl 環のみが包接化される場合でも penam 環は加水分解されにくい事が分子軌道の検討によって明らかになった。

上記 2 点の研究成果は、日本薬学会第 129 年会において報告した。

4 発表、出版実績または予定

- 1) ★副島、池田、新矢、下田 日本薬学会第 129 年会 (2009)
- 2) ★下田、副島、池田、新矢 日本薬学会第 129 年会 (2009)

分子軌道法および密度汎関数法を用いた生体関連分子 およびその溶媒和クラスターの安定構造の研究

A theoretical study on stable structures of biological molecules and its solvated clusters computed by molecular orbital and density functional theory calculations

○宮崎 充彦、武田 朗宏、藤井 正明、満田 晴彦 (東京工業大学資源化学研究所)

1 研究目的、内容

近年気相分子分光学の分野では、アミノ酸やDNA塩基分子などの難揮発性の生体関連分子を高温加熱やレーザーアブレーションなどの様々な方法を用いて気化し、超音速ジェット法を適用することで、その分子およびクラスターの構造や電子状態についての詳細な研究を進めようという試みが盛んに行なわれるようになってきている。特にフレキシブルな分子の構造の決定は、その生体機能との関連から興味を持たれている。

我々は、これらのうち芳香環を持つ非天然アミノ酸であるL-ドーパにおいて、超音速ジェット中で単一のコンホメーションのみが観測されることを見出した。このことは、通常5~10個のコンホメーションが共存する他のアミノ酸とは大きく異なっている。一方で、類似のアミノ酸であるフェニルアラニンでの研究を参考にすると、L-ドーパには単純計算で100近いコンホメーションが近接したエネルギーに存在すると予想される。実験では単一のコンホメーションだけが観測されたが、そのコンホメーションの決定には予想されるこれら全ての安定構造に対する量子化学計算との比較検討が不可欠である。そこで本研究では、種々の量子化学計算を用いて安定構造、基準振動計算などを行い、実験的に得られたスペクトルとの比較から超音速ジェット中のドーパの構造決定を行なうこと目的とした。

L-ドーパは、芳香族アミノ酸のフェニルアラニンのベンゼン環に水酸基を二つ導入し、カテコール環とした分子である。従って、そのアミノ酸主鎖部分のコンホメーションはフェニルアラニンとほぼ同様となる。その構造は、図1に示したようにアミノ基とカルボキシル基間の水素結合の様式により3種類の構造に分類することができる。この基本水素結合構造の中で、 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 結合、 $C_{\alpha}-N$ 結合などが回転することにより600を越すコンホメーションを考えることが出来る。フェニルアラニンにおいては、これらの内37個のコンホメーションが最終的に安定点になると報告されている[1]。L-ドーパではさらに、図2に示すような、ある一つアミノ酸の主鎖構造に対する二つの水酸基の向きの違いから生じる4つの構造を区別する必要がある。従って、考慮しなければならない構造は100を越えることがわかる。

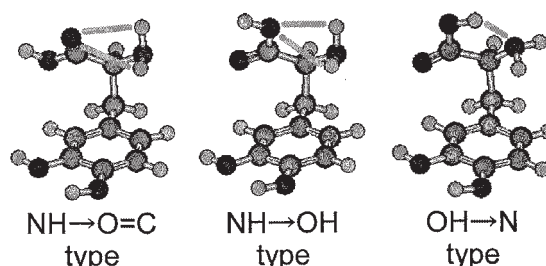


図1. L-ドーパにおけるアミノ酸主鎖の水素結合様式

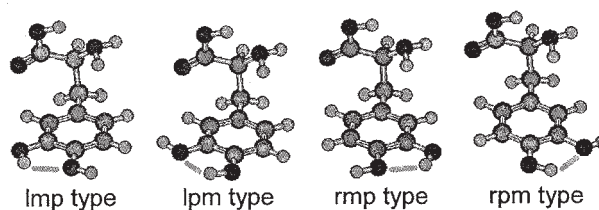


図2. L-ドーパにおけるカテコール水酸基の向きによる四種類の構造

2 研究方法、計算方法

まずB3LYP/cc-pVDZレベルでの計算により、予想されるコンフォーマーについて網羅的な構造最適化と基準振動計算を行い、各コンフォーマーについての安定性を調べた。その上で、最安定構造からおおよそ 1000 cm^{-1} 以内の構造について、MP2法やM05汎関数といった分散的相互作用をより正確に見積もることが出来るとされ

る計算法を用いて構造最適化と振動計算を行い、それぞれの結果を比較した。全ての計算は Gaussian03 プログラムを用いて行なった。

3 研究成果

図 3 に、L-ドーパの比較的エネルギーの低いコンホメーションの（ゼロ点エネルギーを考慮した）相対エネルギーを三つの計算レベルについて示した。各構造は、主鎖の水素結合構造で分類し、各主鎖構造に対するカテコール環水酸基の向きによる 4 つの構造を 4 ずつに引いた縦線で区切って示した (lmp、lpm、rmp、rpm の順)。構造ごとのエネルギーの変化は全ての計算方法でほぼ同じ傾向を示したが、B3LYP による値は MP2、M05-2X に較べ全体的に低くなり、各構造間でのエネルギー変化が少なくなった。これは B3LYP 汎関数

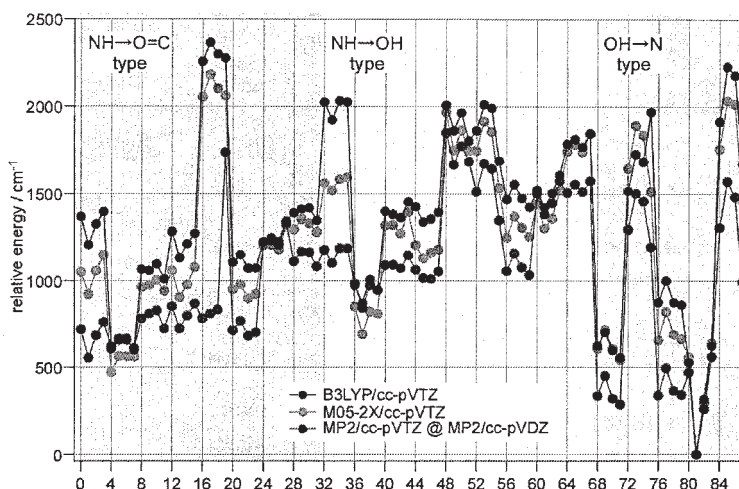


図 3. L-ドーパのコンホメーションの相対エネルギー値
(ゼロ点エネルギー補正值)

では分散相互作用の寄与が過小評価される傾向が強いためであると考えられる。これに較べ、M05-2X 汎関数による値は MP2 による値と非常によい一致を示した。この結果は、M05-2X 汎関数の方が B3LYP 汎関数よりも正確に分子エネルギーを見積もることを確認したものと考えられる。

一方で、ある一つの主鎖構造に注目した際の、水酸基方向の違いによる四つの構造の中でのエネルギー変化は、全ての計算方法でほぼ同じ変化を示した。このことは、図 3 の 0~3 や 80~83 の構造に対するエネルギーにはっきりと見ることが出来る。HF 法においてもほぼ同じ結果が得られることから、水酸基の向きを変えたことによる相互作用の変化（主に主鎖との間に働くと考えられる）は、静電相互作用のみで構成されていると考えることが出来る。

L-ドーパ全体のコンホメーションエネルギー分布を見ると、OH→N type の主鎖水素結合を持つ構造に安定なものが多いことがわかる。このことはフェニルアラニンでの結果と一致している。極めて特徴的なことは、図 3 で 81 に当たる構造（図 2 の左から 2 番目、lpm 構造）だけが特異的に安定化していることである。カテコール環水酸基の向きだけが異なる 82 の構造（図 2 の左から 3 番目、rmp 構造）に較べて $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 、その他の構造に較べると 500 cm^{-1} 以上も安定になっており、計算法による違いもなかった。この結果は、実験において単一のコンホメーションしか観測されなかったこととよく整合している。現在、観測された赤外スペクトルを理論スペクトルと比較し、その構造が実際に 81 の構造であるかどうか検討中である。また、上述したように、ある主鎖構造内での水酸基方向の変化によるエネルギー変化は静電エネルギーの変化のみで記述されるため、この様な大きな安定化の要因となり得る相互作用の由来についても検討しているところである。

[1] Z. Huang *et al.*, *J. Mol. Struct.: Theochem*, **758**, 195 (2006)

4 発表、出版実績または予定

★満田、浅川、宮崎、石内、岩橋、藤井；分子科学討論会 2008 年 9 月 24 日（福岡）；1-B11

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、
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

ナノスケールでの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し応用するためには、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

両電極と細線部分を含む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とするとき、位相のずれ ϕ_i は G/G^\dagger の固有値を λ_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 ϕ_i のみが伝導チャンネルに寄与する。0で無い ϕ_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、フリーデルの和則により金や銀等のs軌道が主に伝導に寄与する金属細線のコンダクタンスの量子化を説明出来る。アルミ等のs軌道とp軌道が混在する金属細線についてもフリーデルの和則によりコンダクタンスの量子化の特徴を理解する事が出来る。また伝導チャンネルに寄与する ϕ_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

小谷、島、馬越	日本物理学会、	2008年9月盛岡
小谷、島、馬越	日本物理学会、	2009年3月東京

水の多様性の発現機構

Underlying Mechanism of the Divergence of Water

○大峰巖、松本正和、神谷基司、兼子悠、望月建爾、角ゆかり、井本翔 (名古屋大学)

1 研究目的

宇宙から地球を眺めると、そこに見えるのは広大な海、極地の巨大な氷原、そしてその上空を覆う雲、これらすべてが水でできており、むしろ「水球」と呼ぶのがふさわしい。地球表面の大部分を覆う海は地表の温度を調節し、生命に必要な栄養を溶かしこみ、物質の循環をうながして、血液とも言うべき様々な役割をはたしている。このように水が豊富な環境で、地球上の生命は液体の水を反応媒質として、あるいは輸送媒質、冷却剤、構造材として、その性質を余す所なく利用し尽している。一方、水は多数の特異な性質を持つ物質である。水がどのような性質を持つかを知ることは、私たちが生きているしくみを理解する上で欠かせない。本研究では、水の基本的な物性から、生体内での機能に至るまで、水ならではの特性が関与する様々な現象の解明に取り組んでいる。

2 研究方法、計算方法

生物物理系シミュレーションには Amber 等のパッケージソフトウェアを利用した。水のシミュレーションは独自開発のソフトウェアを利用した。研究内容ごとにシミュレーション方法、解析方法が異なるので、詳細は末尾にリストした論文を参照されたい。

3 研究成果

3.1 水を冷やすとなぜ膨張するか

水を 4℃以下に冷やすと、ほかの多くの液体とは異なり膨張しはじめる。氷点以下に過冷却を続けると、水は-45℃まで膨張を続け、その密度は 100℃の湯よりもはるかに低くなる。このように、過冷却液体が膨張する原因を調べた。

水素結合の長さは、温度が上がるにつれ単調に長くなる。この寄与を差し引くと、水は過冷却域から昇温するにつれ、実は 20%以上も収縮することがわかる。局所的なネットワークトポロジーの違いを反映する最もシンプルな指標が配位数なので、配位数ごとに、局所体積がどのように温度変化し、全体積の温度変化にどれだけ寄与するかを調べた。その結果、配位数が大きいほど局所体積が小さくなり、3 配位と 5 配位では 1 割以上局所体積が異なることがわかった。つまり、配位数を見れば、その場所の局所体積の大きさを知ることができるという意味では、局所体積と局所構造には明らかな相関があると言える。一方で、4 配位の水分子は、事前の予想に反し、低密度ではなく、ほぼ平均値に等しい局所体積を持つことが明らかになった。構造化した水は 4 配位の水分子から構成されるが、局所密度が低いほど構造化しているとは言えない。大気圧下では 3 配位と 5 配位分子からの、全体積への寄与は拮抗しているため、温度変化に伴って配位数ごとの成分比が変化しても、全体積には反映されない。結果的に、昇温による収縮を担うのは、結合角の変化であることが明らかになった。過冷却水を昇温すると、配位数に関係なく均一に結合角が歪むために急激に収縮するとともに、結合長が伸張して膨張する。これらのバランスによって、低温側では収縮、高温側では膨張して、4℃で密度の極大が生じることがわかった。

3.2 氷の融解ダイナミクス

過熱状態の氷が均一核生成から融解に至る全過程を、分子動力学シミュレーションにより詳細に解析した。融点より 30K ほど上での氷の融解過程は次の 4 段階に大別できる。(1)完全な氷の中に、熱揺らぎにより自発的に欠陥対が生成消滅する段階。このときに形成される欠陥は 5+7 欠陥と呼ばれる。(2)欠陥対が偶然に集まり、10 分子程度の規模の構造の乱れを生む過程。この過程では、D-L 欠陥対(Bjerrum 欠陥)あるいは I-V 欠陥対(Frenkel 欠陥)といった、トポロジー的な欠陥が形成される場合がある。これらの欠陥対は、一旦形成されると、構造変化を加速し、かつ完全な結晶に戻るのを難しくすることから、融解過程における自己触媒の役割を果たす。(3)構造の乱れが徐々に蓄積し、数十分子からなる融液滴が結晶の中に形成される。この時点ではトポロジー的な欠陥は重要ではなくなり、融解の様相は古典的核生成理論で類型化できる。(4)融液滴の大きさが、その温度における臨界核サイズを越えると、構造の崩壊が不可避免的に進行する。

氷の融解の初期過程(1)(2)では、見掛け上の構造の乱れ(分子位置の格子点からのずれ)ではなく、トポロジー的な乱れ(完全な結晶構造に戻る経路の距離)が秩序変数となる。このようなメカニズムは、ネットワーク性物質の中でも水独特と考えられる。

3.3 水の液液相転移と微視的構造

過冷却水に特徴的な、中距離秩序構造の構造要素(フラグメント)を調べる方法を考案し、これを過冷却下の様々な環境にある水の構造を区別するのに用いた。この結果、液液共存状態にある過冷却水において、2つの異なる構造成分が互いに大きなドメイン構造を形成していることを可視化することに成功した。同様な局所的安定構造は、よりシンプルなガラスのモデルである Kob-Andersen モデルにも存在し、構造と運動が密接にかかわっていることを明らかにした。水を過冷却すると膨張する原因を明らかにするために、分子内部のジオメトリを変化させた仮想的な水の分子動力学計算を行い、水の物性が分子内ジオメトリの変化に対し、極めて敏感に応答することがわかった。

3.4 Photoactive Yellow Protein (PYP)のN末端領域における構造変化

紅色光合成細菌 *Haloerhodospira halophila* の持つ光受容タンパク質 PYP は負の走光性のセンサーであると考えられている。PYP は発色団である p-クマル酸の光異性化反応を起点として光サイクルを行う。その PYP の光サイクルにおいて、発色団の異性化に続いて発色団がプロトン化し、さらに N 末端領域に大きな構造変化が起こることが知られている。しかし、この N 末端領域における構造変化がどのようなものであるのかはこれまで明らかにはされていない。そこで我々は分子動力学(MD)計算や自由エネルギー計算を用いてこの構造変化を解析した。

まず以前の研究より得られた発色団がプロトン化した構造を初期構造として MD 計算を行い、構造ゆらぎを調べた。発色団がプロトン化した構造では発色団や Glu46 周辺に水が侵入しており、それによって近傍にあるヘリックス $\alpha 3$ が非常に動きやすくなっており、光異性化前よりも多様な構造を示すことがわかった。次に、いくつかの初期構造から N 末端領域を構造変化させ、その様子を調べた。その結果、 $\alpha 3$ が不安定化した構造を初期構造としたトラジェクトリにおいて、 $\beta 1$ が伸びるような挙動が見られた。一方、他のトラジェクトリでは $\beta 1$ が部分的に潰れる様子が見られた。これらの構造変化について自由エネルギー計算を行ったところ、 $\beta 1$ が伸びるような構造変化については自由エネルギー不安定化が小さいことを見出すことができた。現在さらに詳細な自由エネルギー計算を進めている。

3.5 Proton-Transfer Reactions in Reaction Center of Photosynthetic Bacteria *Rhodobacter sphaeroides*

光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* 由来の反応中心で生じる光駆動プロトン取り込み機構に関して研究を行った。このタンパク質内部で光エネルギーを用いた ubiquinone(Q_B)への長距離電子移動が二回生じ、二番目の生じる第2電子移動過程で初めて Q_B が二つのプロトンを受け取り還元される。その過程でいかに二つのプロトンが Q_B へ移動するか、その詳細な分子機構のメカニズムを理論化学的手法によって明らかにした。まず、自由エネルギー計算を用いた状態間の安定性を議論することにより、キノン Q_B が二つのプロトンを受け取る直前の状態(第二電子移動前)においては、プロトン化した Glu-L212 と Asp-L210 がプロトンドナーであることを明らかにした。さらに分子動力学計算(MD法)を用いて、二つのプロトン移動経路の探索を行った。その結果、Glu-L212 からのプロトン移動経路(経路1)はキノン Q_B^- と Glu-L212 間の安定な単一の水素結合に沿ったものであること、また Asp-L210 からの長距離プロトン移動経路(経路2)は幾つかの水分子を介した水素結合ネットワークによって形成されることなどが明らかになった。そこで決定された移動経路をもとに、ハイブリッド型の第一原理分子動力学計算(QM/MM法)を用いて、各プロトン移動経路に沿ったポテンシャル面を決定した。経路1は第二電子移動と強くカップルしたプロトン経路であること、経路2では、タンパク質内部の水分子の熱揺らぎ運動によって水素結合ネットワークが組み替わり、プロトン移動経路は生成と消滅を繰り返すことなどを示した。経路2の Asp-L210 から $Q_B H^-$ へのプロトン移動に関して、得られた活性化エネルギーを用いて推定される反応のタイムスケールが、FTIR 実験による $Q_B H^-$ のプロトン化反応のタイムスケールと一致した。

4 発表、出版実績

1. Why does water expand when it cools?, M. Matsumoto, Phys. Rev. Lett, to be published (2009).
2. “ネットワーク物質の構造解析“, 松本正和, “トポロジーデザイン - 新しい幾何学からはじめる物質・材料設計” chapter 4. 株式会社エヌ・ティー・エス (2009).
3. □Proton-Transfer Reactions in Reaction Center of Photosynthetic Bacteria *Rhodobacter sphaeroides*, Yu Kaneko, Shigehiko Hayashi and Iwao Ohmine, J. Phys. Chem. B, to be published in June 2009.

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

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。 $\Delta E = \{E(P-L) + E(WP-WL)\} - \{E(P-WL) + E(WP-L)\} + \Delta E_{def}$ 。ここで、 $E(P-L)$ 、 $E(WP-WL)$ 、 $E(P-WL)$ 、 $E(WP-L)$ はそれぞれ、P と L、WP と WL、P と WL、WP と L の間の相互作用エネルギーを表す。 ΔE_{def} はリガンドの deformation energy を表している。 $E(P-L)$ 、 $E(WP-WL)$ 、 $E(P-WL)$ 、 $E(WP-L)$ は MD シミュレーションのトラジェクトリーから計算される。また、計算プログラムは AMBER8、Gaussian03、GAMESS、Delphi を使用した。

3 研究成果

FKBP の 6 種の複合体の CHM での計算値 ΔE と結合自由エネルギーの実験値 ΔG の間には高い相関が得られた。CHM では、リガンドが結合する際の蛋白質の部分脱水和の効果、アミノ酸の残基ごとに見積もることが可能である。そこで、詳細な解析を行った所、Asp37 や Glu54 といった負に荷電した残基は、脱水和のペナルティーが非常に大きく、結合に不利な寄与をしているのに対し、Arg42 のように正に荷電した残基は、結合に有利に寄与していることが分かった。結果として、FKBP においては、荷電残基の結合への寄与は、合計するとほぼゼロであり、リガンドの結合への寄与は疎水性および芳香族アミノ酸残基が支配的であることを示した。今後、他のタンパク質にも CHM を適用することで、これまでとは違った描像が得られると思われる。その時に得られた情報は、ドラッグデザインをする際の重要なヒントになると思われる。

発表、出版実績または予定

★村田, Fedorov, 仲西, 北浦 日本薬学会第 129 年会 2009, 京都

分子軌道計算を基盤とする単核及び二核金属触媒の設計と開発

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

○山中 正浩、平田敬史 (立教大理)

1 研究目的、内容

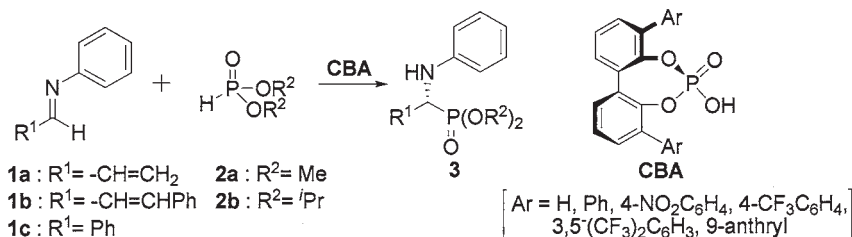
現代の精密有機合成に適した汎用性・実践性を満たす触媒開発のためには、新しい概念に基づく合理的な触媒設計指針が必要である。本研究では、反応遷移状態モデルのファインチューニングを指向して、量子化学計算に立脚した触媒の設計・開発を目的とする。キラルブレンステット酸触媒 (CBA触媒) による不斉ヒドロホスホニル化反応、および二核亜鉛触媒による α -ケトエステルの不斉アルキル化反応の反応機構及びエナンチオ選択性発現の要因を、DFT計算により解明することを目的とした。

2 研究方法、計算方法

量子化学計算は Gaussian 98 及び Gaussian 03 プログラムを用い、BHandHLYP/6-31G*、ONIOM(B3LYP/631LAN:HF/321LAN) (631LAN: LANL2DZ for Zn, 6-31G* for the rest, 321LAN: LANL2DZ for Zn, 3-21G for the rest)で行った。

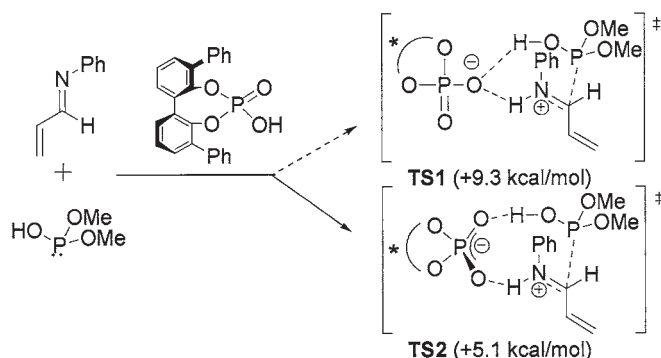
3 研究成果

3.1 (*R*)-BINOLから調製されるキラルリン酸ジエステルは、キラルブレンステット酸 (CBA) 触媒として、ヒドロホスホニル化反応に対して優れた不斉触媒作用を示す。



本研究では、反応機構の詳細とエ

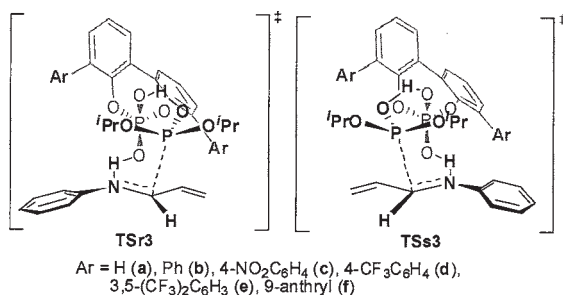
ナンチオ選択性の原因について検討した。まず小さなモデル(1a,2a)を用いて検討したところ、本反応は、二点配位イオン対型遷移状態状態(TS2)を経て進行することがわかった。次にエナンチオ選択性に対する反応基質の置換基効果について検討した。イミンを 1a としてホスホナート 2a,b を比較すると、2b による *Re* 面及び *Si* 面攻撃の遷移状態 TSr3b, TSs3b



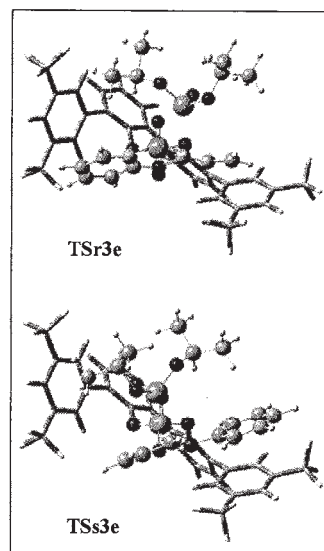
において、CBA 触媒の 3,3'-位の Ph 基と R² 基との立

体反発が *Si* 面攻撃の遷移状態を不安定化することがわかった。また 2b を用いて 1a-c を比較すると、1c では、R¹ 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することを見出した。さらに CBA 触媒の 3,3'-位の置換基効果を検討するために、TSr3b と TSs3b の最適化構造に基づいて、CBA の 3,3'-位の置換基 (TS3a: X = H, TS3c: X = 4-NO₂C₆H₄, TS3d: X = 4-CF₃C₆H₄, TS3e: X = 3,5-(CF₃)

$2\text{C}_6\text{H}_4$, **TS3f**: X = 9-anthryl)のみ部分最適化してエネルギー差(ΔE)を比較した。**TS3a**では、反応基質に対して十分な不斉反応場を与えることができないため、 ΔE は1.0 kcal/molまで低下し、**TS3c, d**の ΔE は**TS3b**と同様の値を示した。一方、**TS3e**では、より大きな立体反発によって*Si*面攻撃の遷移状態が不安定

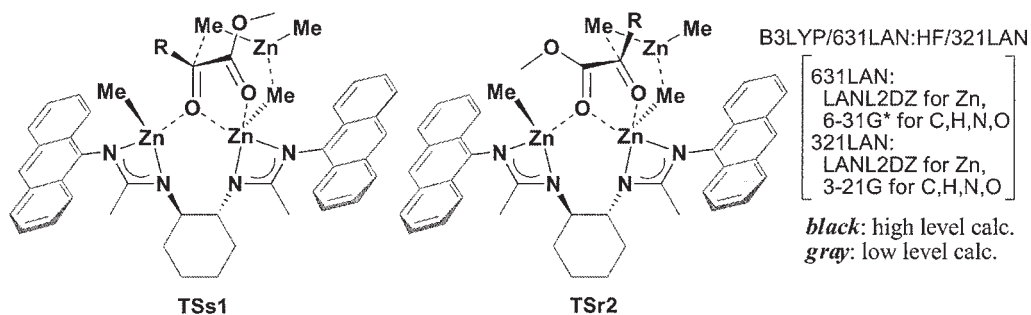


Entry	Ar	ΔE (kcal/mol)	exp (Ee/%)
1	H (TS3a)	1.0	11
2	Ph (TS3b)	3.2	30
3	4-NO ₂ C ₆ H ₄ (TS3c)	3.4	30
4	4-CF ₃ C ₆ H ₄ (TS3d)	3.9	33
5	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ (TS3e)	4.3	84
6	9-anthryl (TS3f)	(0.1)	26



化し、 ΔE が4.3 kcal/molまで大きくなったと考えられる。これらの計算結果は実験事実とよく一致している。

3.2 我々は、窒素上に9-アントリル基を有するキラルビスアミジンを用いた α -ケトエステルの触媒的不斉アルキル化反応において、ケトン部位に隣接するPh基上のオルト位にOMe基の



R	TSs1	TSr2	exp.
Me:	+0.3 kcal/mol	0.0 kcal/mol	-
Ph:	+3.8 kcal/mol	0.0 kcal/mol	52%, 49% ee, R
<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄ :	+7.9 kcal/mol	0.0 kcal/mol	45%, 96% ee, R

ような配位性置換基が存在すると、エナンチオ選択性が著しく向上し、*R*体の生成物を優先的に与えることを見出している。また、当量実験の結果より、反応が選択的かつ効率的に進行するためには、キラルビスアミジンに対して3当量のEt₂Znが必要なことを見出している。Zn:ビスアミジン: α -ケトエステル=3:1:1の比率で構成される遷移状態構造**TS1**, **TS2**に対してONIOM計算を行い、エナンチオ選択性発現の要因について検討した。その結果、 α -ケトエステルのケトン部位の置換基と9-アントリル基との立体反発によって、*S*体を与える**TSs1**が不安定化するために、最も安定な**TSr2**を経て*R*体を優先的に与えることがわかった。また、OMe基の導入によって発現する高エナンチオ選択性は、9-アントリル基との立体反発に加えてOMe基と亜鉛の静電相互作用によって、*R*体を与える**TSr2**が大きく安定化するためであることを見出した。これらの計算結果は実験事実とよく一致している。

4 発表、出版実績または予定

- ★ 山中, 稲葉, 第89回春季年会, 2009年3月, 千葉
- ★ 平田, 山中, 第89回春季年会, 2009年3月, 千葉
- ★ 山中, 平田, *J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 8887-8894.
- ★ 秋山, 森田, Bachu, 森, 山中, 平田, *Tetrahedron* **2009**, in press

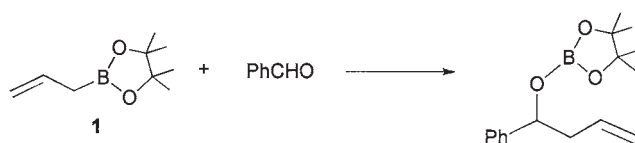
軌道相互作用に基づく化学反応系の解析

Orbital Interactions of Chemical Reaction Systems

○坂田 健 (星薬科大学)

1 研究目的

本年度は、アリルホウ素化反応におけるルイス酸触媒の役割を軌道相互作用の概念から明らかにすることを目的とした。近年、アリルボロネートを用いたアリルホウ素化反応をルイス酸やブレンステッド酸触媒により活性化する試みがなされており、ボロネート上の酸素原子にルイス酸やブレンステッド酸が配位することでホウ素原子の求電子性が高まるという反応活性化のメカニズムが提案されている。そこで、アリルボロネート **1** とアルデヒドとの反応について、ルイス酸が存在しない場合の反応経路 (i)、およびルイス酸として AlCl_3 が存在した場合の反応経路 (ii)–(iv) を検討した。



2 研究成果

B3LYP/6-311G**レベルの密度汎関数法を用い、構造最適化ならびに振動解析を実施した。反応経路 (i) 上の六員環椅子型遷移状態 **TS1** における相互作用フロンティア軌道を用いた解析から、**1** とアルデヒドの間の軌道相互作用は、アリル位の π 軌道からアルデヒドの π^* 軌道への電子非局在化 (Figure 1(a)) とアルデヒド上O原子のローンペアからホウ素中心への電子非局在化 (Figure 1(b)) が重要であるということがわかった。反応経路 (ii) では、ボロネート上にあるO原子の一つに AlCl_3 が配位してコンプレックスを生成し、このコンプレックスにアルデヒドが攻撃する。その際に経由する遷移状態 **TS2** においても同様の相互作用軌道が求められたが、ホウ素中心の空相互作用軌道の軌道エネルギーは大きく低下し、ホウ素原子の求電子性が高まっていることが示唆された。ポピュレーション解析の結果から、 AlCl_3 が配位した酸素原子は、電荷が負に増加していることがわかった。これは、ルイス酸が電子を引きつけるだけでなく、ボロネート上の π 由来の軌道を分極させることに起因する (Figure 2)。この働きにより、ホウ素原子のポピュレーションが減少し、求電子性が高まるということが明らかになった。

3 発表、出版実績または予定

★坂田, 藤本 J. Am. Chem. Soc. 130, 12519 (2009)

★坂田, 三宅, 西林 Chem. Asian J. 4, 81 (2009)

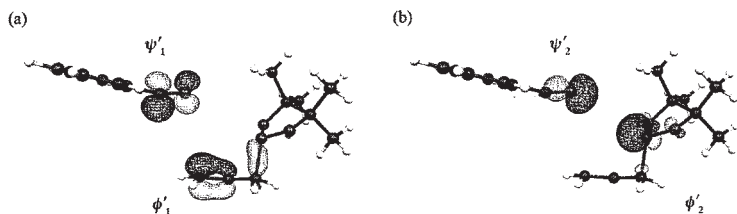


Figure 1. **TS1** での相互作用軌道

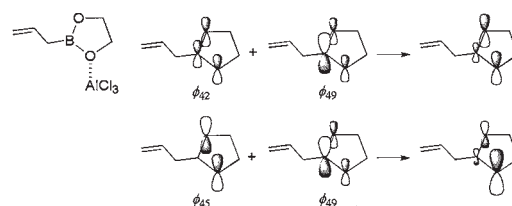


Figure 2. AlCl_3 による分極

半導体薄膜・界面の電子状態並びに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 and interfaces

○山内 淳、伊集院 明（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。更にここ十数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。このようなナノスケール構造における本研究のアプローチとして、大きく二つの方向を採用した。

第一に、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。今回の報告ではこの発散が主にバルクのエネルギーバンドの性質から半定量的に導くことができることを示した。

第二に、特にMOSFET等の応用上、絶縁体・半導体界面付近を流れるキャリアの輸送特性は重要であり、この輸送特性に大きな影響を与えるリモートクーロン散乱の原因となる固定電荷源を第一原理的に探索している。これについては、現在進行中である。

2 研究方法、計算方法

今回の研究では、これまでの薄膜モデル計算結果をバルクの電子状態の性質からどの程度まで系統的に説明できるかを解析するために、第一原理 $k \cdot p$ 摂動法のプログラムを作成しエネルギーバンドの逆格子ベクトルに関する4次までの微係数を求め、後述の近似式から導かれる結果と比較した。比較対照のスラブモデルによる計算については以下の通りである。

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 $8 \times 8 \times 8$ 、 4×8 メッシュを $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 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

閉じ込められた薄膜の電子構造（エネルギーバンド）のモデル式として、0点振動分だけエネルギーがかさ上げされるという式を出発点にする。つまり、バルク結晶のブリリュアンゾーン(BZ)内の点 $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, k_\parallel)$ 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_\parallel を閉じ込め方向の成分、 \mathbf{k}_\perp 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}_\perp を固定して k_\parallel に関してエネルギーが最小となるような点 $\mathbf{k}^{\min} = (\mathbf{k}_\perp, k_\parallel^{\min})$ について考える。厚さ L の薄膜のエネルギー $\varepsilon(\mathbf{k}_\perp, L)$ 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。

$$\varepsilon(\mathbf{k}_\perp, L) = \varepsilon(\mathbf{k}^{\min}) + \frac{\hbar^2}{2m_0^{\text{eff}}(\mathbf{k}^{\min})} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2, \quad \varepsilon(\mathbf{k}^{\min}) \equiv \min_{k_\parallel} \varepsilon(\mathbf{k}_\perp, k_\parallel), \quad \frac{1}{m_0^{\text{eff}}(\mathbf{k}^{\min})} = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_\parallel^2} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}^{\min}}$$

この式の、 \mathbf{k}_\perp を極値を $\mathbf{k}_\perp + \delta\mathbf{k}_\perp$ 取る値の周りに展開して、 $\delta\mathbf{k}_\perp$ の二次まで取ると、

$$\varepsilon(\mathbf{k}_\perp + \delta\mathbf{k}_\perp, L) = \varepsilon(\mathbf{k}^{\min}) + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \frac{1}{2} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\parallel^2} - \frac{\gamma \Delta^2}{2} + \frac{1}{2} \gamma (\delta\mathbf{k}_\perp - \Delta)^2$$

と薄膜の谷構造を予測することができる。ここで、 Δ 、 γ は4次までのエネルギーバンド微分を用いて書き下すことができる。これらの予測値は一重谷構造が破たんする領域を除き、実際のスラブ計算と半定量的レベルまで一致することを示すことができた。

3 発表、出版実績または予定

4.1 発表

- ★ 伊集院明、山内淳、「Si/SiO₂ 界面における炭素欠陥の第一原理的研究」、日本物理学会2008年秋季大会（岩手大学上田キャンパス2008年9月）
- ★ J. Yamauchi, "Qualitative prediction of the confinement effect in the effective mass using a density functional k.p perturbation calculation", The 29th Int. Conf. Phys. Semicond. (Rio de Janeiro, Brazil) (2008/07).
山内 淳「Si への高濃度Bドーピング：理論からのアプローチ」日本物理学会第64回年次大会（シンポジウム、招待講演）(2009/03).

4.2 論文

- ★ J. Yamauchi, "Qualitative prediction of conduction band valley profile in silicon thin films from bulk properties by density functional k.p perturbation theory", J. of Computational and Theoretical Nanoscience (in press).
- ★ 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.43 pp.289-296(2008).

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 (神奈川大学 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。

1.3 二核金属錯体の電子構造

50 年以上も前から、cupric acetate monohydrate のような二核の金属錯体が、特異な磁気的性質と、特徴ある電子スペクトルを示すことが、知られていた。これについて、多くの理論的研究が発表されてきたが、統一的な説明はされていない。そこで新しい実験とともに、DFT 法による、詳細な計算を行う。

2 研究方法、計算方法

2.1 銅酸化物超伝導体のモデル クラスターについて、ドーパント量の変化に対応して、pair potential に対応すると考えているエネルギーを求める計算を行う。最初に発見された $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ については、ドーパントである、Ba の量が、0.125 では、超伝導は発現しない。このことが他の超伝導体でも、同じようになっているかどうかについて研究した。その場合、計算するクラスターでは、それぞれ構成元素のモル比が一致するように、組成クラスターの構造を考えて、G03 program の DFT プログラムで計算する。

2.2 これまでに *m*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の化学発光について、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 の変化などを考察してきたが、Kohn-Sham orbital energy の変化についても、考察した。主に用いたプログラムは、G98 の IRC, G03 の IRC 法、CASSCF などである。

2.3 各種の二核銅錯体の、構造最適化計算を行って、X 線結晶解析の結果と比較し、次に磁気的一重項状態と、三重項状態のエネルギー差を求め、さらに TDDFT 法により、励起状態の計算をそれぞれの状態について、行った。G03 の DFT 法と、TDDFT を用いた。

3 研究成果

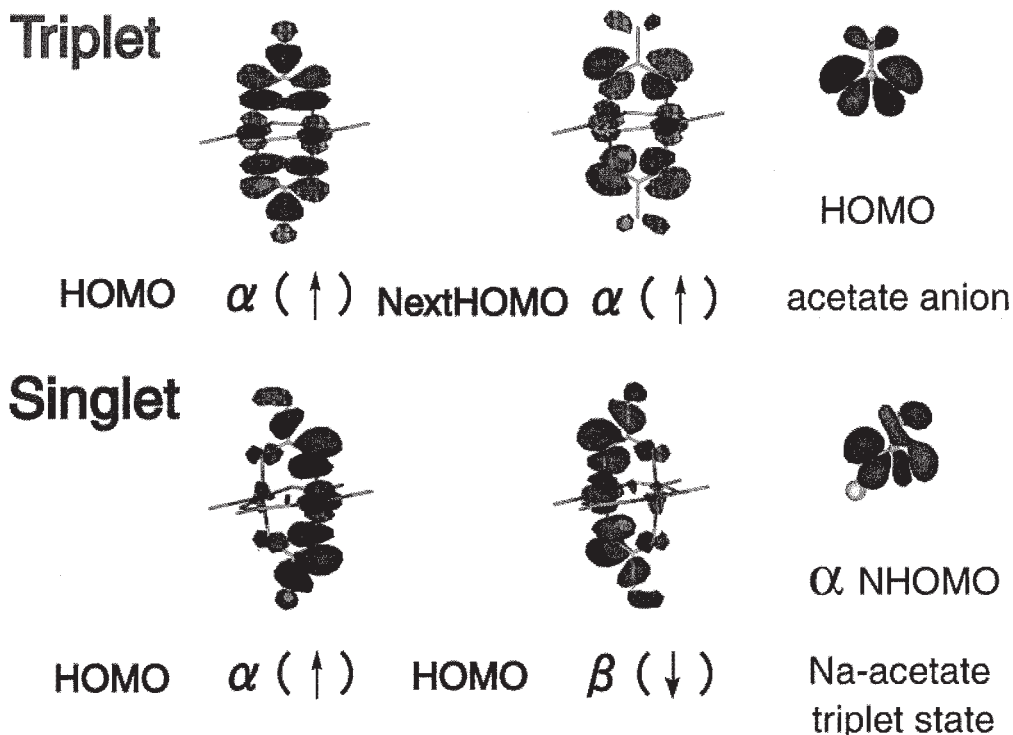
3.1 oxidophenyl-1-substituted 1,2-dioxetane の分子内電荷移動発光メカニズムについて。

これについては、昨年の報告書で記した電子の移動と、励起状態の出現機構について、現在論文を投稿中

であるので、次年度に報告する。

3.2 超伝導体のモデルクラスターの計算については、現在論文を準備中なので、次年度に報告する。

3.3 二核銅錯体で、もっとも詳細に実験と理論の研究がされてある酢酸銅二水和物について、三つの重要な結果が得られた。第一は、磁気的な基底状態である、一重項状態と、励起状態の三重項状態のエネルギー差を、DFT法で正しく見積もることに成功した。結果は basis function によるが、ほぼ正しい結合距離と、エネルギー差を計算できた。その波動関数をみると、下図のように、一重項状態の MO では、著しく分極しており、リガンドの MO にまで、その影響が見られた。



次に可視部、紫外部のスペクトルの帰属についても、従来の説明とは、まったく異なる結果がえられ、さらに、1950年代から、故 樋田竜太郎、山田 祥一郎教授らが研究されて、結晶スペクトルの偏光性から、Cu-Cu間の電子移動スペクトルとして帰属されていた、吸収帯についても、実際にその予想のとおりになっていることが、示された。これらは TD-DFT法が有効であることを示している。

発表、出版実績または予定

発表論文

1. C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, Intramolecular charge transfer chemiluminescence mechanism of oxidophenyl-substituted 1,2-dioxetane submitted to publication.
2. M. Kyuzou, W. Mori and J. Tanaka, Electronic Structure and Spectra of Cupric Acetate mono-hydrate. Revisited 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、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と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) インフルエンザヘマグルチニン蛋白質阻害剤、(c)抗 HIV 薬の薬効評価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 は個体ごとの多型が現れやすく、その多型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の、CTL 免疫システムを誘導する Epitope の探索への適用を試みた。

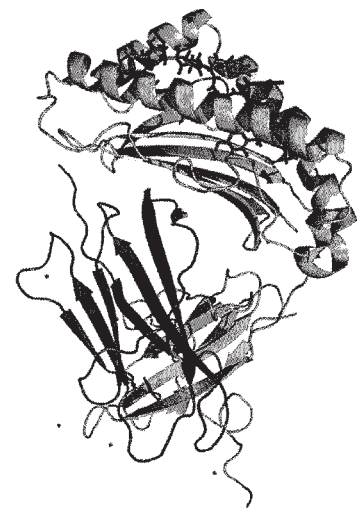


図1： HLA- $\beta 2m$ /ペプチドの複合体構造。緑：HLA重鎖、マゼンタ： $\beta 2m$ 、赤：ペプチド。X線結晶解析で決定された二量体構造 (PDB：2BCK) をモデルの鋳型とした。

本研究では、Epitope と HLA の結合複合体の結合親和性を求める際に、初めに複合体について分子動力学計算を実行し、次に MM-PB/SA (Molecular Mechanics - Poisson Boltzmann /Surface Area) 法と基準振動解析を組み合わせて、以下の手順で結合エネルギー $\Delta G_{binding}$ を求めた。(1)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す。(2)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する。(3)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する。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。

HLA-A*0201 は、日本人で多く見られている HLA 型である。HLA-A*0201 に対し実験で結合親和性の測定されている 4 つの Epitope について、上記の方法で親和性を予測した結果、Epitope の親和性の強弱の傾向を推定することができた(表 1)。この結果から、本研究で用いた方法で、数千種以上存在する HLA 型それぞれに対する Epitope の親和性を予測することが可能であると期待される。特にペプチドの自由度 (deformation effect) を考慮することで、HLA と Epitope の結合親和性の予測精度の向上が見られた。

表 1 : 各 HLA- β 2m/ペプチド複合体のエネルギーと実験値の比較

PDB ID	peptide sequence	Kd (nM)*	ΔG_{calc} (kcal/mol) †
1HHG	TLTSVNTSV	294.0	6.0
1HHJ	ILKEPVHGV	242.0	9.7
1HHK	LLFGYPVYV	11.0	-1.8
1HHI	GILGFVFTL	6.0	-30.1

* Mamoru Fujiwara et al. *Journal of Virology* **82**, 138-147 (2008).

† Deformation effect を考慮して算出した結合エネルギー。

3.2 インフルエンザヘマグルチニン蛋白質の阻害剤の解析

WHO によれば、毎年季節性インフルエンザにより世界中で 250,000～500,000 人の人が亡くなっている。近年では、高病原性鳥インフルエンザウイルス(H5N1)が鳥からヒトへ感染し死亡する例が毎年のように報告されており、H5N1 が変異によりヒトからヒトへの感染能を獲得して pandemic を起こす事が危惧されている。ウイルスの envelope にある M2 protein という ion channel を阻害する amantadine と rimantadine や neuraminidase (NA) を阻害する zanamivir や oseltamivir などが抗インフルエンザ剤として用いられている。このうち amantadine と rimantadine は H3N2 と H1N1 で、oseltamivir は H1N1 で耐性変異株が報告されている。一方で、*Stachybotrys* sp. RF-7260 から得られた stachyflin という、5 つの環が縮合した 3H-naphtho[1',8'a:5,6]-pyrano[2,3-e] isoindol-3-one 骨格を持つ化合物が、これらとは異なるメカニズムの抗ウイルス活性を持つことが知られている。Stachyflin はインフルエンザウイルスの envelope にある hemagglutinin (HA) と結合し、膜融合に必要な HA の conformational change を阻害する。ところが stachyflin は A/WSN/33 H1N1 株(WSN)には有効であるが、遺伝子変異により容易に薬効を失う。薬剤耐性を起こすアミノ酸変異は、必ずしも結合部位の近くに位置していないので、耐性変異のメカニズムは単純には説明できない。

Yoshimoto らの研究では耐性変異株の変異部位は HA2 サブユニットの K51R, K121E, S206L, および HA1 サブユニットの V176I である。これらのうち耐性獲得に重要なのは K51R と K121E である。Yoshimoto らは

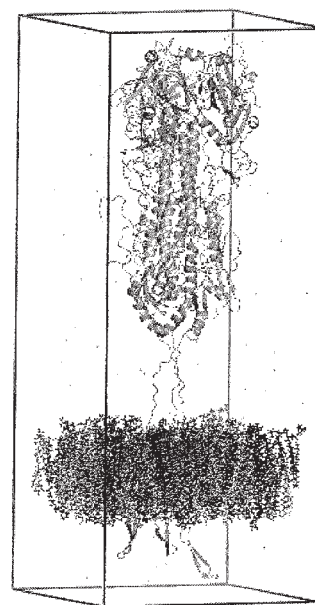


図 2 : 計算モデル。標的タンパク質と脂質膜を含む。周期境界条件を持つ 3 次元の箱は全て溶媒で満たされている。

docking studyにより結合部位として K51, F110 周辺を提案した。ところが、HA2 の K51R, K121E, S206L 変異ならびに HA1 の V176I 変異により薬剤耐性が起きるメカニズムについては、全く判っていない。本研究の目的は、HA と薬物の複合体に関して、計算機シミュレーションを実行して、1. 耐性発生のメカニズムを明確にすること、2. Stachyflin の構造を改変し変異体にも作用し得る薬物を考案することである。

WSN に遺伝子変異が起こると薬効が低下する原因を探るために、変異 HA の構造を求める。MODELLER を用いてホモロジーモデリングを行い WSN の HA を作成した。モデリングの鋳型には A/Puerto Rico/8/1934 H1N1 (PDB: 1RVZ, 1RU7) と A/Brevig Mission/1/1918 H1N1 (PDB: 1RD8) の結晶構造を用いた。変異体 R2 (K51R, K121E in HA2 subunit), R4 (V176I in HA1 subunit, K51R, K121E, S206L in HA2 subunit), R6 (V176I in HA1 subunit, K51R in HA2 subunit) についても、同様にモデリングを行った。VMD version1.8 を使って Table 1 の組成で $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ の envelope を作成した。UniProtKB の P03454 から HA2 subunit の 186~206 残基目を膜貫通領域として HA を膜に結合させた。溶媒として $100 \times 100 \times 250$ (HA の上下端 +10 \AA) \AA^3 の水 (TIP3P) とイオンを発生させた (図 2)。

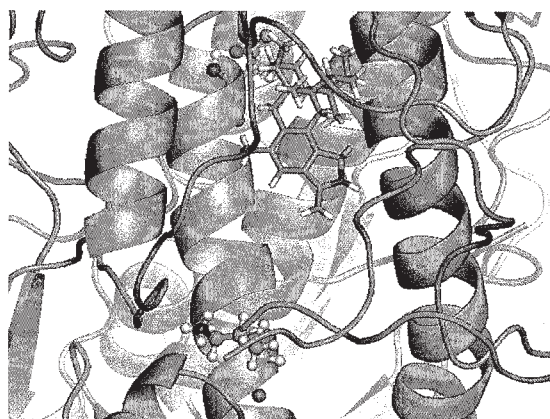


図 3 : Stachyflin の標的タンパク質へのドッキングシミュレーションの結果。Stachyflin をスティック表示で示す。タンパク質中のボール表示の原子は、51 番目と 121 番目の残基を示す。

NAMD version 2.6 を使ってこれらのモデルのエネルギー極小化計算を 1,000,000 steps 行った。Non-bonded interactions の cutoff distance は 12 \AA 、Non-bonded van der Waals interactions を cutoff distance で滑らかに 0 にするための switching distance は 10 \AA であり、20 steps 毎に更新される 15 \AA 以内の atom pair list に含まれるものについて計算した。全ての原子の力場に CHARMM27 を用いた。エネルギー極小化を行った後、GOLD で HA に対して stachyflin をドッキングシミュレーションにより結合させて、結合親和性の違いを求めた。HA2 サブユニットの F110 を中心に 30 \AA を仮の結合部位としてドッキングを行った後、Rank1 の結合構造を基に、D109 から 10 \AA の範囲を結合部位として再度ドッキングを行った。スコア関数には GOLDscore を用い、50 個の結合構造を出力した。GOLDscore の Rank1 の構造について ASP を用いて rescoring を行った。Stachyflin と類似した構造を持ち、試薬として購入可能な化合物を、ナミキ商事の化合物データベース (3,000,000 エントリー) より OpenEye の ROCS を用いてスクリーニング探索し、Tanimoto 係数 0.75 以上の化合物を 5094 種抽出した。ROCS で得た 5094 化合物について EON で stachyflin との静電ポテンシャルを比較し、上位 5 つの候補化合物を得た。得られた候補化合物についてドッキングシミュレーションにより結合させて評価を行った。

1,000,000 steps のエネルギー極小化計算により RMSD の変動が殆ど無くなった。WSN 株の HA に対しては stachyflin を結合させることができた (図 3)。WSN 株の HA2 サブユニットの F110 と stachyflin の B 環、L113 と E 環が疎水相互作用をしており、N114 の側鎖アミノ基と stachyflin の D 環の酸素原子、N117 の側鎖アミノ基と stachyflin の E 環の酸素原子が水素結合をしている。WSN の変異株については、R2, R6 では stachyflin は三量体の中心軸の空間に入り込んでしまった。R4 では E105, L108, D109, F110, D112, L113 と stachyflin が疎水相互作用をしている。rescoring の ASP は Wild Type が 29.37, R2 が 20.08, R4 が 19.79, R6 が 19.26 であった。スクリーニングにより 5 個の候補化合物が得られた。これらは分子量 304.4358~341.15402 で、全て有機合成されている化合物である。これらの化合物の WSN 株の Wild Type に対するドッキングシミュレーションの rescoring の ASP 値は stachyflin が 29.37 であったのに対してそれぞれ 17.18, 35.09, 30.35, 24.82, 25.95 であった。現在、候補化合物を購入して活性測定の実験を進めている。

3. 3 抗 HIV 薬の薬効評価

HIV 感染者に薬剤を投与する前に、患者固有のウイルスに対する薬剤耐性を調べる技術の一つとして、ジェノタイプ検査が利用されている。ジェノタイプ検査では、既知の薬剤耐性情報をもとに、変異体ウイルスの遺伝子配列解析の結果から薬効予測が行われる。従って、予測精度は情報元のデータベースに依存する。我々は、分子シミュレーションに基づいた薬剤耐性予測手法の開発に取り組んでいる。

国内で認可されている7種類のプロテアーゼ阻害薬と、フェノタイプ検査により薬物感受性が測定されている19種の臨床由来変異体プロテアーゼについて、シミュレーションにより各阻害薬の薬効予測を行った。初めに、阻害薬と変異体プロテアーゼの複合体構造の分子モデルを作成し、次に、分子動力学計算を用いて生体内での複合体の構造を求め、最後に、この構造に立脚して阻害薬の作用強度を予測した。分子動力学計算は、プログラムとして AMBER8 を使い、各複合体につき、3.0 ナノ秒のシミュレーションを実行した。薬効予測は、pocket というプログラムを用いて、阻害薬結合部位の体積変化から見積もった。

薬剤耐性を獲得した変異体プロテアーゼでは、阻害薬が適切に結合部位に納まらないために、阻害薬と変異体プロテアーゼの複合体構造において、プロテアーゼのフラップ領域の閉じ方が不十分になる傾向がある。フラップの閉じ具合は、結合部位の体積に反映される。半数以上の変異体プロテアーゼに関して、フェノタイプ検査結果と計算値の間に強い正の相関が見られた。特に変異により大きく薬効が低下するプロテアーゼに関しては、相関値は大きくなり、強い耐性を獲得しているウイルスに対しては有効な予測法であることが確認できた。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 星野、岩本、大出、大泊： J. Appl. Phys. **47**, 3719-3725 (2008).
- ★[2] 片桐、藤、根矢、星野： J. Comput. Chem. **29**, 1930-1944 (2008).
- ★[3] 大出、松尾、根矢、星野： J. Comput. Chem. **29**, 2531-2542 (2008).
- ★[4] 久富、片桐、根矢、原、星野： J. Phys. Chem. B, **112**, 8672-8680 (2008).
- ★[5] 藤、鈴木、根矢、星野： e-J. Surf. Sci. Nanotech. **6**, 241-245 (2008).
- ★[6] 松尾、他：第8回創薬インフォマティクス研究会, 2008年3月；日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[7] 辰巳、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[8] 中里、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[9] 久富、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[10] 松山、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[11] 藤、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月；日本レトロウイルス研究会夏期セミナー, 2008年9月；
5th International Symposium on Surface Science and Technology, 2008年11月.
- ★[12] 佐野、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[13] 大出、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[14] 今井、他：日本薬学会第128年会, 2008年3月.
- ★[15] 山岸、他：5th International Symposium on Surface Science and Technology, 2008年11月.
- ★[16] 星野、他：日本エイズ学会, 2008年11月.

分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応

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

○江原 正博、長谷川 淳也、Xu Xin、万 堅、D. Mukherjee、A. K. Das、藤本 和宏、
土方 優、浅井 康太 (京都大学工学研究科)

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) ヒト錐体視物質におけるカラーチューニングメカニズムと生物学的起源
- (1.2) 蛍ルシフェラーゼにおける発光色の人工制御
- (1.3) Active-space SAC-CI 法の開発と応用

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)を用いて励起状態を計算した。
- (2.2) (1.1-1)の研究には QM/MM 法の計算プログラムを用いて構造最適化を行った。
- (2.3) (1.1-3)の研究には Gaussian03 プログラムを用いた。

3 研究成果

(3.1) ヒト錐体視物質におけるカラーチューニングメカニズムと生物学的起源

網膜中に赤・緑・青色の三原色の光に対して応答する錐体視物質, human red(HR), human green(HG), human blue (HB)が存在するが、光に反応して励起状態を形成するレチナール色素は3つの錐体視物質に共通する。

SAC-CI 法により計算された励起エネルギーは HR, HG, HB 及び rhodopsin (Rh)の実験結果を誤差約 0.05 eV 程度で再現できた。この結果を基に、励起エネルギーを制御する物理的因子について、解析を行った(図1)。その結果、赤、緑、青のスペクトル変化の主因は蛋白質との静電的な相互作用であることがわかった。

次に、静電相互作用エネルギーをアミノ酸単位で分割して解析した(図2)。その結果、レチナール蛋白質におけるアミノ酸のシーケンスに特異的なカラー・チューニングが見出された。例えば、186 位のアミノ酸は Rh, HG, HR の励起エネルギーを低エネルギーシフトさせ、HB との差別化がなされている。同様に 181,184 位からなる CI結合サイトは、HG, HR のみを低エネルギーシフトさせ、それ以外と差別化されている。このようなシーケンスに特異的かつ、系統的なカラー・チューニングにおいて、レチナール蛋白質の分子進化との関連性を見出すことができる。

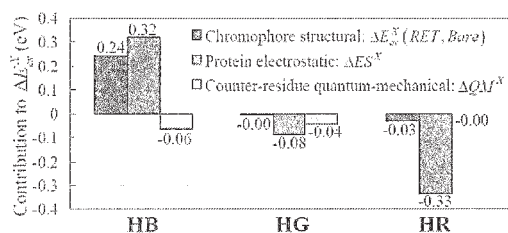


図1. 赤・緑・青色錐体視物質において励起エネルギーシフトにおける物理的効果の寄与。ロドプシンの結果を基準とする。青、紫、薄紫はそれぞれレチナール色素の構造至み効果、蛋白質の静電的效果、カウンターアミノ酸の量子的効果を表している。

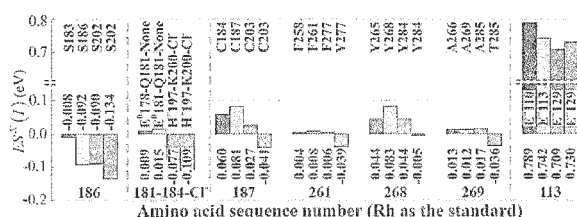


図2. 赤・緑・青色錐体視物質及びロドプシンにおいて、励起エネルギー制御を担うアミノ酸シーケンスとその寄与。赤、緑、青、灰色グラフはそれぞれ赤・緑・青色錐体視物質、ロドプシンに対応する。シーケンス番号はロドプシンを基準とした。

(3.2) 蛍ルシフェラーゼにおける発光色の人工制御

蛋白質内のクーロン相互作用が発光エネルギーに及ぼす変化をアミノ酸残基単位に分割して解析し、人工的なカラー・チューニングの可能性について研究を行った。発光に伴い分子内の電荷分布が変化するため、蛍ルシフェリンは蛋白質の静電的環境を反映し、発光色を変化させる。解析の結果、ルシフェリン結合サイ

トにおいて、直接相互作用するアミノ酸残基のみならず、7Å程度離れた、電荷を持った側鎖がシフトを与えていることが明らかになった。そこで、青方シフトを与えているアミノ酸残基 Glu344, Arg223, Asp422 を中性のアラニンに置換して、発光色のシミュレーションを行った (図 3)。その結果、Glu344Ala/Arg223Ala/Asp422Ala の 3 重変異の結果、約 50 nm の赤方シフトが見積もられ、赤橙色発光が期待されるという結果が得られた。

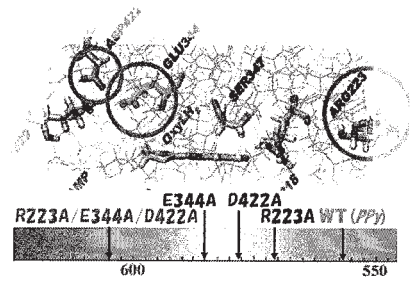


図 3. 蛍ルシフェラーゼ変異体の発光エネルギー(nm)。

(3-3). Active-space SAC-CI 法の開発と応用

ラジカルは高い反応性を示し、反応系や中間体としてしばしば重要な役割を果たす。Active space 法は、開殻系分子の励起状態の結合解離を精密に記述できる理論であり、これまでに CH や OH ラジカルのポテンシャル曲線に応用し、有用であることを示した。本研究では、平衡構造においても多電子過程で記述されるいくつかの三原子分子の励起状態を Active space 法を用いて研究した。表 1 に NCO、表 2 に C₂N の結果を示す。3 電子演算子まで含めた Active space 法の結果を SDT-R{N_o, N_v} で表す。ここで N_o, N_v は活性空間の軌道数を示す。基底関数は DZP を用い、構造最適化は解析的エネルギー微分により行った。NCO 分子の励起状態はイオン化で記述することによって 1 電子過程で表現される状態であり、SD-R 法でよい記述が得られる。一方、C₂N 分子は電子付加により記述し、2 電子過程で表現される状態である。この場合、SD-R 法では実験値と比べて不十分であるが、Active space 法によって特に断熱励起エネルギーが良好に記述される。B²Σ⁻ 状態では 3 電子過程の寄与が重要であり、4 電子演算子まで含めた方法が必要である。N₃ や CNC 分子についても同様の結果が得られた。また、これらの分子の垂直励起スペクトルを計算し、3 電子演算子を全て含めた結果と比較することによって、Active space 法は強度についても精密に記述することを示した。

表 1. NCO の基底・励起状態

状態	方法	励起 レベル	R _{NC} (Å)	R _{CO} (Å)	T _e (eV)
X ² Π	SD-R	1	1.230	1.194	---
	SDT-R {4,2}	1	1.230	1.193	---
	実験		1.200	1.206	---
A ² Σ ⁺	SD-R	1	1.192	1.190	2.679
	SDT-R {4,2}	1	1.191	1.190	2.879
	実験		1.165	1.202	2.821
B ² Π	SD-R	1	1.217	1.310	3.963
	SDT-R {4,2}	1	1.220	1.309	4.000
	実験		---	---	3.937

表 2. C₂N の基底・励起状態

状態	方法	励起 レベル	R _{CC} (Å)	R _{CN} (Å)	T _e (eV)
X ² Π	SD-R	1	1.405	1.191	---
	SDT-R {4,4}	1	1.400	1.185	---
	実験		---	---	---
A ² Δ	SD-R	2	1.352	1.185	6.004
	SDT-R {4,4}	2	1.315	1.207	2.837
	実験		---	---	2.636
B ² Σ ⁻	SD-R	2	1.354	1.188	7.632
	SDT-R {4,4}	2	1.302	1.223	3.640
	実験		---	---	2.779
C ² Σ ⁺	SD-R	2	1.341	1.192	6.578
	SDT-R {4,4}	2	1.311	1.214	3.594
	実験		---	---	3.306

4 発表、出版実績または予定

出版業績

- (1) M. Ehara, J.R. Gour, P. Piecuch, Mol. Phys., in press (2009).
- (2) K. Ueda, R. Puttner, N.A. Cherepkov, F. Gel'mukhanov, M. Ehara, Eur. Phys. J. (special topics), 169, 95-107 (2009).
- (3) M. Ehara, H. Nakatsuji, Progress in Theoretical Chemistry and Physics Dedicated to the Proceedings of the 13th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), in press (23 pages) (2009).
- (4★) T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, Surf. Sci., 603, 641-646 (2009).
- (5★) M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, Chem. Phys., 356, 195-198 (2009).
- (6★) N. Nakatani, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Letters, 469(1-3), 191-194 (2009).
- (7★) J. Hasegawa, M. Higuchi, Y. Hijikata, and S. Kitagawa, Chem. Mater. 21(9), 1829-1833 (2009).
- (8★) Y. Kiyota, J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, and H. Nakatsuji, J. Comp. Chem. 30(8), 1351-1359 (2009).
- (9★) Y. Ito, H. Takahashi, J. Hasegawa, and N. J. Turro, Tetrahedron, 65(3), 677-689, (2009).
- (10) S. Arulmozhiraja, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 129, 174506-1-8 (2008).
- (11) M. Ehara, H. Nakatsuji, Coll. Czech. Chem. Commun., 73, 771-785 (2008).
- (12★) J. Hasegawa, K. Fujimoto, N. Nakatani, H. Nakatsuji, Frontiers of Computational Science 2008, pp. 1-8, (2008).
- (13★) K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Letters, 462(4-6), 318-320 (2008).
- (14★) 長谷川 淳也、中辻 博, 固体物理, 43 (11), 147-155 (2008).
- (15) M. Ehara, H. Nakatsuji, Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications, (Springer, 2009).
- (16) J. Hasegawa and H. Nakatsuji, in Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acid: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis, pp. 93-123, (Springer, 2008).

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、谷口仁、澤田啓介、浦元勇輝、小鷹浩毅（金沢大学大学院自然科学研究科）

1 内容、研究目的

本研究では、グラフェン物質、Bi 原子スケール薄膜などのナノ構造物ならびに、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。さらに、ラッシュバ効果などで注目を集めている Bi ナノ薄膜におけるスピン軌道相互作用の影響を調べた。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。

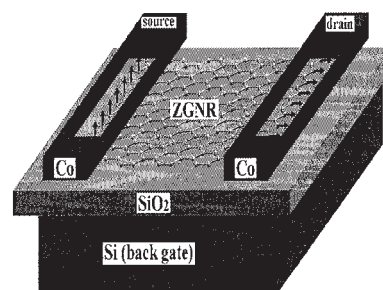
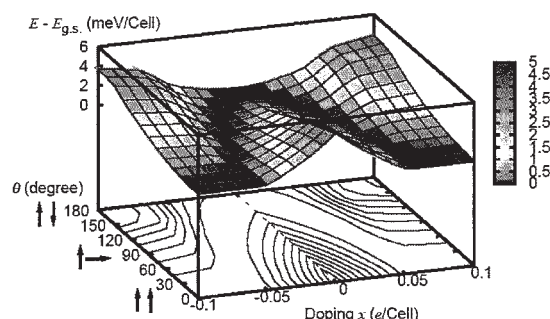
2 計算方法、研究方法

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、「イノベーション基盤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、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、ノンコリニア磁性ならびにスピン軌道相互作用を考慮した計算を行うため第 1 原理計算コード OpenMX を用いた。

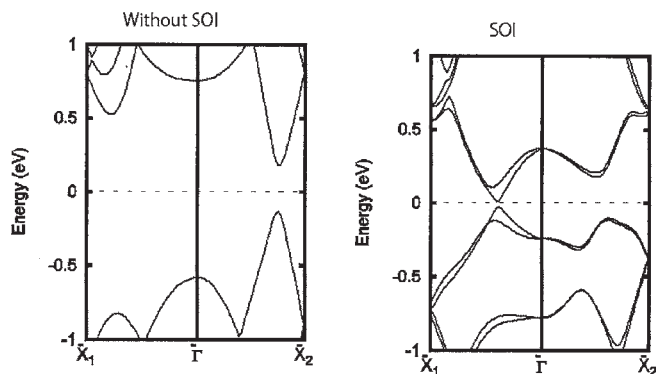
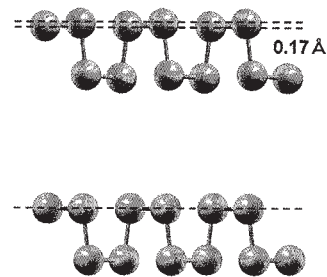
3 研究成果

ジグザグ端を持つグラフェンナノリボン (ZGNR) は、その基底状態が、反強磁性のスピン構造を持つ。本研究では、電子または、正孔を注入することにより、本系の磁性が制御できる事を示した(文献(1))。両端でのスピンの向きが反対(スピン軸のなす角度 θ が π)となる反強磁性のスピン構造が基底状態であるが、キャリアドーピング量を増加させると、 θ の値を連続的に減少させる事ができる事が分かった(右上図)。このキャリア注入は、電界効果ならびに、不純物導入 (N 及び B) によって、可能である事が分かった。この成果をもとに、電界効果により、ノンコリニアスピン流を発生させる新しいナノスピントロニクスデバイスを提案した(右下図)。

Si(111)表面上に Bi ナノ薄膜が平坦に成長する。Bi が重い元素であることから、この系では、スピン軌道相互作用が重要である。とくに、角度分解光電子分光法により、ラッシュバ効果が観測され、スピントロニクスへの応用も期待される。この膜の成長初期には、黒リン構造に類似し



た{012}膜が現れる事を、以前の研究により明らかにしていた (T. Nagao et al., Phys. Rev. Lett. 93, 105501 (2004)).最近になり、この膜には、表面がバックリングした構造とそうでない構造が存在し(右図)、双安定な関係にある事を報告している (M. Saito et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 46, 8824 (2007).)。本研究では、2成分スピノール型波動関数を用いた、fully-relativistic な計算により、強いスピノール軌道相互作用(SOI)を取り入れた。その結果、SOIは電子構造のみならず、原子構造に非常に大きな影響を与える事が結論された。左下図に、バックルした構造に対する、SOI



を考慮した計算と考慮しない計算結果を示した。フェルミレベル近傍のバンド構造が、SOI 効果により劇的に変化する事が分かる。また、フリースタANDINGモデルに基づく本研究において、二つの構造間のエネルギーは、計算誤差内で一致した。このことから、基板上的濡れ層と Bi 薄膜の相互作用に依存して、二つの構造の内、いずれかが出現すると結論した。本研究の成果は、今後の実験的観測に示唆を与えるものである(文献(3))。

水溶液中の DNA にたいする赤外分光スペクトルの形状は、水分子の影響を受けていることが示唆されていた。そこで、大規模な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分子の吸着エネルギーが、十分大きいことを確かめた。この水の吸着の効果により、C=O伸縮モードに由来するピークは低波数側にシフトする事が現れることが分かった。このことを考慮することにより、実験結果を再現できた。本研究から、水溶液中の DNA において、C=O 部に水分子が吸着している事が結論される (文献(2))。

4 予定または出版実績、発表

- (1) ★ Phase control of graphene nanoribbon by carrier doping: appearance of noncollinear magnetism, K. Sawada, F. Ishii, M. Saito, S. Okada, T. Kawai, Nano Lett. 9, 269-272 (2009).
- (2) ★ Water effect on infrared spectra of DNA, H. Taniguchi and M. Saito, J. Physics: Cond. Matt., 21, 64242-1-4 (2009).
- (3) ★ Relativistic Effect on the Bistability of Bi {012} Nanofilms, H. Kotaka, F. Ishii, M. Saito, K. Sawada, Y. Uramoto, T. Nagao and S. Yaginuma, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 7, 13-16 (2009).
- (4)★Band-gap tuning in magnetic graphene nanoribbons, K. Sawada, F.Ishii, and M. Saito, Appl. Phys. Exp., 1, 60441(1)-60441(3) (2008).
- (5)★First-principles study on the graphene adatom and its aggregation, T. Hashi, Y. Uramoto, and M. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 6623-6626 (2008).
- (6) ★First-Principles Study on the Graphene Adatom and its Dimer, Y. Uramoto and *M. Saito, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6, 269 -271 (2008).
- (7) ★招待講演 Half-metallicity of Carrier-doped Armchair Graphene Nanoribbon, M. Saito, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 12 November, 2008、Tokyo.

拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

○ 岡本祐幸、伊藤暁（名大）、依田隆夫（長浜バイオ大）、小久保裕功（ヒューストン大）

1. 研究目的・内容

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

2. 研究方法・計算方法

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

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

3. 研究成果

本年度の成果のうち、主なものを以下に述べる。

レプリカ交換モンテカルロシミュレーションによって、膜蛋白質の立体構造予測を行った（実績14）。我々の膜蛋白質立体構造予測の手順は以下のようなものである。まず、アミノ酸配列の中から、膜貫通ヘリックスの部分だけを取り出す。これは、SOSUIなどのWeb Serverを使うと非常に精度良く膜貫通部分を予測することができる。次に、これらの膜貫通ヘリックスだけのレプリカ交換シミュレーションを実行するが、主鎖のヘリックス構造は剛体として扱い、平行移動と回転により様々な構造揺らぎを作り出す。また、側鎖は剛体ではなく、自由に動かす。これは、膜蛋白質では多くの場合、膜貫通ヘリックス同士の側鎖が密に絡み合っているからである。すなわち、側鎖の充填シミュレーションの成否が全体の立体構造予測に大きく影響するのである。

図1にバクテリオロドプシンの7本の膜貫通ヘリックスのレプリカ交換シミュレーションの途中経過（スナップショット）を示す。レプリカ交換により、幅広い構造空間が効率良く探索されていることが分かる。

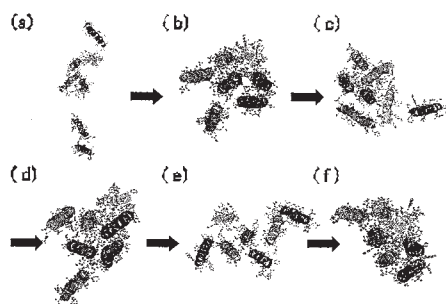


図 1

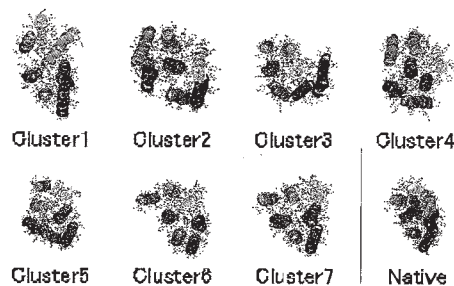


図 2

また、図 2 には最終的に得られた 7 つの構造と自然の構造を比較した。Cluster 1 の構造が自然の構造と全く同じヘリックス配置をしていることが分かる。

4. 発表・出版実績

国際会議招待講演

1. 岡本 The 235th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Louisiana, U.S.A., April, 2008.
2. 岡本 The 1st International Conference of The Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, Tokyo, Japan, June, 2008.
3. 岡本 The 9th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, Taipei, Taiwan, July, 2008.
4. 岡本 The 8th KIAS-Yonsei Conference on Protein Structure and Function, Seoul, Korea, October, 2008.
5. 岡本 Zing Conference on Nanobiophysics, Nanochemistry, Nanomedicine and Nanotoxicology, Antigua, January, 2009.
6. 岡本 Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences – Experiments and Simulations, Seoul, Korea, February-March, 2009.
7. 岡本 The 6th Open Workshop for the Scientific Research in Priority Areas: Water and Biomolecules, Okazaki, Japan, March, 2009.

国際会議会議録

8. 柴、岡本 *Proceedings of International Symposium on Frontiers of Computational Science 2008*, 213 (2008).

総説・解説・書籍

9. 岡本 *Water and Biomolecules*, K. Kuwajima, Y.Goto, F. Hirata, M. Kataoka, and M. Terazima (eds.) (Springer-Verlag, Berlin, 2009) pp. 61-95.

論文

10. 六車、岡本 *Phys. Rev. E* **77**, 051201 (2008).
11. 六車、岡本 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 697 (2008).
12. 奥村、岡本 *J. Phys. Chem. B* **112**, 12038 (2008).
13. 六車、岡本、バーグ *Phys. Rev. E* **78**, 041113 (2008).
14. 小久保、岡本 *Biophys. J.* **96**, 765 (2009).

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、細谷隆史、大西裕也、越智紀章、黒川悠索、横川大輔、M. Ray、石川敦之、齋藤 健、中谷直輝、安東秀峰、城戸健太郎、飯田健二、伊瀬豪彦、中岡まゆ、早木清吾、青木勇司、小西慧、松原冬彦、山田 裕
(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、代表例は、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、同一系内に含む系であろう。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多様性に富むと共に、古典的な考え方で理解することが困難な場合が多い。これらの複合電子系分子は構造、反応性も多様であり、基礎化学、応用化学双方で興味深い研究対象となっている。例えば、工業触媒や実験室スケールでの精密合成触媒、生体内の金属酵素はいずれも遷移金属を活性中心とする複合電子系である。太陽電池の増感剤や有機 EL の発光素子などとしても複合電子系は重要な役割を果たしている。このように基礎および応用分野で重要な位置を占める複合電子系の化学を更に進展させるためには、電子状態、結合性に関する正しい知識が必要であることは言うまでもない。また、そのためには、従来の理論的方法だけでなく、新しい理論計算法が必要となり、また、新しい化学結合論や反応理論を必要とする場合さえ考えられる。実際、金属間結合や遷移金属とヘテロ元素との結合などは、従来の電子状態理論では正しい結果が得られない可能性があり、また、最近注目されている金属錯体の集合体などの物性の電子状態理論研究はこれまでの方法では十分な結果が与えられない。このように、複合電子系の理論化学は分子科学分野で極めて重要な研究といえる。

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、触媒反応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、シラプロパルギル、シラアリアル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 σ 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、反応の特徴と反応の支配因子を解明した。(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、遷移金属錯体における DFT 法の欠点を明らかにし、大きな金属錯体の post Hartree-Fock 計算を可能とする有効ポテンシャルを開発した。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とその応用、蛋白質などの大型分子をターゲットとする新規統計力学理論の開発、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) 昨年度に引き続き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) Pd(0)錯体を触媒とする有機ケイ素化合物の交差カップリング反応の理論的研究、(3) Cr(II)-Cr(II)結合を有する二核クロム錯体の結合性と電子状態の理論的研究、(4)カテコールジオキシゲナーゼモデルの non-hem 型鉄(III)錯体による酸素分子の活性化過程の理論的研究、(5)ニトロメタン中の白金錯体における酸化的付加反応に関する理論的研究を行った。また新規に開発した高効率で並列化可能な三次元溶媒和構造を求めるための統計力学理論を用いて、バクテリオロドプシン内部の水の分布を計算した。得られた結果は X 線散乱実験などともよく一致しており、今後、様々なタンパク質へと応用する予定である。

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)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 立体的に大きな配位子を持つ錯体の CCSD(T)計算のための有効ポテンシャルの開発

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 計算を困難にする。多くの場合、置換基を H 原子で置き換え、CCSD(T)、CASPT2 計算を行なうが、置換基の電子的効果は無視されてしまっている。我々は、昨年度から置換基の電子的効果を取り込む有効ポテンシャルの開発 (1a および 1b 式) を試みてきた。これまでの類似の有効ポテンシャルでは電荷分布を再現するようにパラメーターが決定されていたが、我々は金属と相互作用するフロンティア軌道のエネルギーが重要であり、そのエネルギー準位を再現する有効ポテンシャル、Frontier-Orbital- Consistent Quantum-Capping Potential (FOC-QCP)を開発したところ金属錯体の電子状態が正しく表現され、置換基の電子的効果を取り込んだ CCSD(T) 計算が可能となり、正しい結果が得られた。昨年度、 PMe_3 , P^iPr_3 などのホスフィン配位子に対する FOC-QCP を開発したが、今年度はより汎用的な PPh_3 の FOC-QCP の開発を試みた。 PPh_3 は金属と逆供与相互作用を形成すると考えられていたため、孤立電子対軌道のエネルギー準位を基準としたパラメーターでは結果が正しく与えられるか、疑問であった。そこで、 PPh_3 および類似の $\text{P}(\text{vinyl})_3$ の孤立電子対軌道と C-O 伸縮振動の関係を検討したところ、直線関係は得られなかった。更に詳細に検討したところ、P 上の孤立電子対軌道と Ph あるいはビニル基の π 電子系との相互作用があり、その結果孤立電子対軌道が 2 つに分裂していること、その HOMO エネルギー準位と CO 伸

$$U^{EP} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \{U_l(r) - U_L(r)\} |l, m\rangle \langle l, m| \quad (1a)$$

$$U_l(r)_{\text{QCP}} = U_l(r) + Cr^{n-2} \exp(-\zeta r^2) \quad (1b)$$

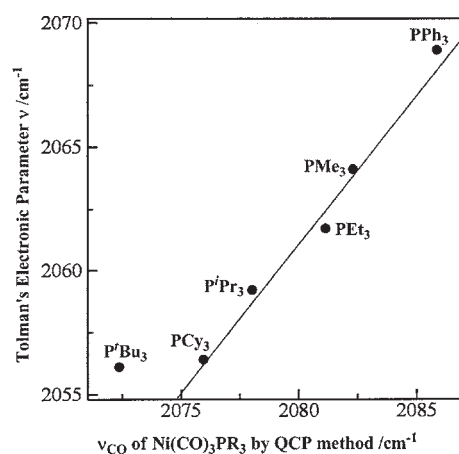
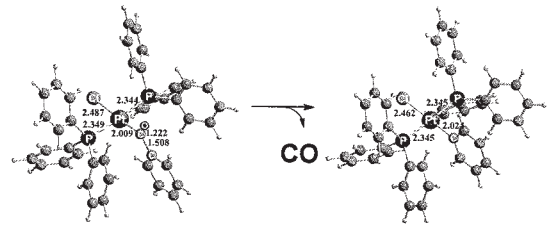


図 1: $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ の C-O 伸縮振動の FOC-QCP 法による計算値と実験値の比較

縮振動には相関は無いが、 π 電子系を回転させ、孤立電子対軌道の分裂が無くした場合の HOMO との相関はあることを明らかにした。この結果は、安定構造の HOMO だけを注目しては金属と PPh_3 の相互作用を正しく見積もっていないこと、HOMO と HOMO-3 の 2 つの軌道の相互作用を考慮する必要があること、そのためには孤立電子対軌道の分裂が無い構造での HOMO エネルギーを考慮すれば良いことを示唆している。そのように作製した FOC-QCP は図 1 に示すように、 PPh_3 を含めて、CO 伸縮振動の実験値と計算値(DFT 法)の間に良好な直線関係が得られた。

このようにして得られた FOC-QCP を使用して Pt(II)錯体の脱カルボニル化反応(Scheme 1)の反応熱を見積もった。実在系の DFT 計算結果は実験結果を再現できなかったが、FOC-EP を使用した CCSD(T)計算では実験結果に良く一致した結果が得られた。FCO-QCP を使用しない場合はこのような大きな系に対する CCSD(T)計算は不可能である。



$$\Delta H = +8.1 \text{ (exptl.)}, +19.7 \text{ (DFT)} \\ +7.4 \text{ (CCSD(T)/FOC-QCP)}$$

Scheme 1 : Pt(II)phenylacyl 錯体からの脱 CO 反応

3.2 Pd(0)錯体を触媒とする有機ケイ素化合物の交差カップリング反応の理論的研究,

有機ケイ素化合物を利用した共役化合物の合成反応は有機合成化学で重要な反応であるが、フッ素アニオンの添加によりこの反応が著しく加速されると言う実験結果は理論的にも極めて興味深い(2式)。この反応は Hiyama 交差カップリング反応と呼ばれる。本研究ではフッ素アニオンの存在の有無がどのように反応系に影響するか、理論的研究を行った。この反応は Pd(0)への $\text{CH}_2=\text{CHI}$ の酸化的付加、ビニルケイ素化合物 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$ とのトランスメタル化反応、 $\text{Pd}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2(\text{PMe}_3)$ からのブタジエンの還元的脱離で進行する。フッ素アニオンの無い場合のエネルギー変化(図 2) から、律束はトランスメ

タル化であることが結論された。次に、フッ素アニオン存在下では I 配位子が F に置換される場合(Path B)、および、フッ素アニオンがビニルシランに接近して、ケイ素に求核的反応する場合(Path C)が考えられるので、それらの反応系路を検討した。Scheme 2 に示すように、トランスメタル化は Path B および C で著しく促進され、フッ素アニオンはヨウ素配

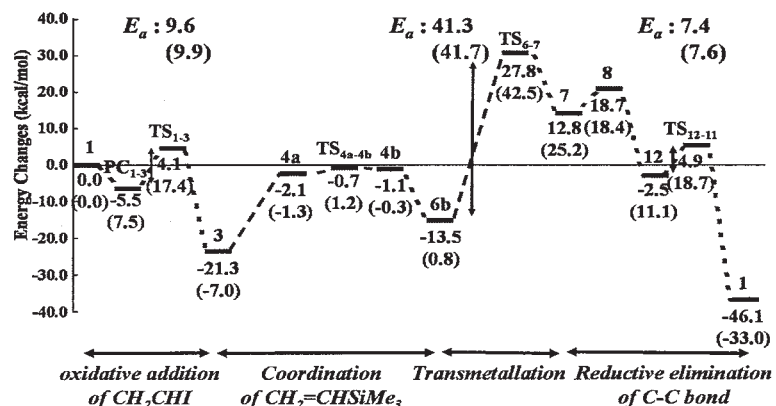
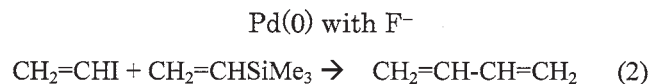
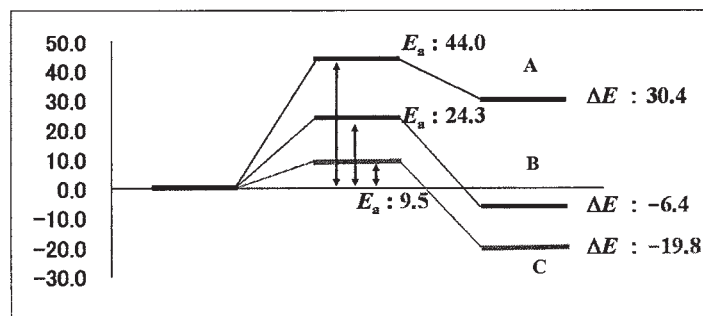


図 2 : Pd(PMe₃)₂による vinyl iodide と vinylsilane の交差カップリング反応のエネルギー変化



Scheme 2 : トランスメタル化のエネルギー変化 : Path A は $\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{I}(\text{PMe}_3)$ 、Path B は $\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{F}(\text{PMe}_3)$ 、Path C は F-の Si への求核攻撃を含む反応

位子を置換するか、あるいは、ビニルケイ素化合物に求核的に反応して、トランスメタル化を促進することが明らかとなった。更に、何故、このような促進効果が見られるか、結合エネルギーの観点から検討し、Si-Fの強い結合が形成されること、フッ素アニオンの原子価軌道エネルギーが低いためであること、同じように軌道エネルギーが低い OH アニオンも反応を促進すること、檜山カップリングのみならず、一般的なトランスメタル化でも同様の促進効果が期待されることが示された。以上のように、反応解析のみならず、その理由を解明し、さらに、一般的にトランスメタル化を促進するためにはどのような方針で反応系を構築すれば良いか、と言う予測を提案した。

3.3 溶液内金属錯体の化学反応に関する理論的研究

昨年度開発した電子分布の広がり を考慮する新しい RISM-SCF 法 (RISM-SCF-SEDD 法) を用いて、溶液内の白金錯体の酸化付加過程 ($\text{PtMe}_2(\text{NH}_3)+\text{MeI} \rightarrow \text{PtMe}_3(\text{NH}_3)\text{I}$) について調べた。この過程では溶媒が大きな役割を果たすことが示唆されており、特に極性溶媒中では SN2 型の反応機構で進行するものと考えられている。しかしながら、孤立系分子に対する通常の量子化学計算の結果では、途上で生成する I は錯体の周囲に留まる方が圧倒的に有利であり錯体周囲を迂回するような経路がエネルギー的には有利となる。これに対して、SN2 型の機構は 100kcal/mol 以上のエネルギーが必要とされ、起こり得ない。一方、我々が行った溶媒中 (ニトロメタン) での RISM-SCF-SEDD 法による計算からは、I と錯体は解離して個別に溶媒和される経路が圧倒的に有利になり、SN2 型の機構で進行する。また、こうした劇的な変化によって反応全体における律速段階もメチル基の転移であることが明らかとなった。我々の知る限り、これは分子レベルの溶媒和構造を考慮した金属錯体の化学反応の計算に成功した初めての例であり、定量的はもとより、定性的な理解のためにも溶媒効果が本質的な役割を果たしうることが明らかとなった。

4. 発表、出版実績または予定 ★Y. Ohnishi, Y Nakao, H Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* 112, 1946-1955 (2008). Y. Matano, T. Miyajima, N. Ochi, T. Nakabuchi, M. Shiro, Y. Nakao, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 990-1002 (2008). Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Nakao, H. Uno, S. Sakaki, and H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 4588-4589 (2008). ★K. Saito, Y. Nakao, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* 47, 4329-4337 (2008). K. Umakoshi, T. Kojima, K. Saito, S. Akatsu., M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakai, Y. Ozawa, *Inorg. Chem.* 47, 5033-5035 (2008). Y. Matano, T. Miyajima, N. Ochi, Y. Nakao, S. Sakaki, and H. Imahori, *J. Org. Chem.* 73, 5139-5142 (2008). ★A. Sugiyama, Y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12975-12985 (2008). ★S. Hayaki, D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, 458, 329-332 (2008). ★D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Mol. Liq.*, 147, 112-116 (2008). ★S. Hayaki, H. Sato, S. Sakaki, *J. Mol. Liq.*, 147, 9-12 (2008). ★Y. I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* 113, 3202-3209 (2009). ★N. Nakatani, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B* 113, 4826-4836 (2009). K. Umakoshi, K. Saito, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.* 15, 4238-4242 (2009). ★Y. Nakao, K. Saito, S. Sakaki, *Int. J. Quant. Chem.* 109, 2319-2327 (2009). ★Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, Y. Nakao, T. Hiyama, S. Sakaki, *Organometallics* 28, 2583-2594 (2009). M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, in press. 齋藤, 榮代, 中尾, 佐藤, 榎, 分子科学討論会 1E18(福岡,2008.9)、早木, 横川, 佐藤, 榎, 分子科学討論会 4P099(福岡,2008.9)、飯田, 横川, 佐藤, 榎, 溶液化学シンポジウム P41(東大阪, 2008.11)、細谷, 中尾, 佐藤, 榎, 日本木材学会大会 PP010(松本,2009.3)、他、国際学会 16 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、宇田川太郎、小塚勇人、武田敬太郎、山内拓巳（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大規模水分子クラスターの動的挙動、ペリ環状反応機構の解明および理論設計、ポリシクロブタジェンの構造と芳香族性について検討した。また、金属触媒反応として Ziegler-Natta 反応機構についても取り扱った。

2 研究方法、計算方法

計算方法として、水溶媒系の取り扱い方法としては *ab initio* 分子軌道法 HF、MP2、CCST(T), および密度汎関数法 B3LYP 法等を使用し、大規模クラスターの分子動力学計算には先に我々が提案した IMiC MO 法を使用した。また、ペリ環状反応およびポリシクロブタジェンの計算には *ab initio* 分子軌道法 HF、CCST(T), CASSCF 法および密度汎関数法 B3LYP 法等を使用し反応機構の解析には反応座標に沿った CiLC 解析を行った。Ziegler-Natta 触媒反応機構に関しては密度汎関数法 B3LYP 法を使用した。

3 研究成果

3.1 IMiCMO 法を用いた大規模 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの理論的解析

本研究では、近年 Miyazaki ら、Shin らにより Nature 誌に報告された大規模プロトン化水クラスター $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の挙動を分子レベルで解明するために、我々が開発した大規模クラスター向けの計算手法である Integrated Multicenter MO (IMiCMO)法を用いて理論的解析を行った。前述の $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では、 $n=21$ で IR スペクトルに特徴的な変化が表れることが報告されており、このクラスターのサイズ依存性を $n=8, 16, 32$ の 3 種のモデル系を用いて解析した。初期構造は MonteCarlo 法により生成し、NVE および Nose-Hoover 熱浴による $T=300\text{K}$ の NVT シミュレーションを時間刻み 0.3 fs で 10 ps 行った。

NVE シミュレーションのトラジェクトリから水素結合のプロトン供与数、受容数を解析したところ、サイズの小さなクラスター($n=8, 16$)では H_3O^+ を核として放射状にネットワークが成長した構造が主であるのに対して、サイズが大きくなる($n=32$)では、段々とネットワーク全体の構造が丸みを帯びてきて、3 次元的なネットワークへと成長しようとする傾向が確認された。

3.2 小型水クラスターの構造及びその安定性を基にした巨大水クラスターへの展開

水分子は、反応中心や溶媒分子として化学反応に密接に関係しており、広い分野で重要な役割を果たしている。溶媒としての水分子の働きを分子レベルで解析するためには、水素結合ネットワーク構造に関する知見が必要である。しかしながら、クラスターに含まれる分子数が増えるにつれ、水素結合ネットワークパターンは急激に増加するため直接的な解析は困難を極める。そこで本研究では、基本水クラスターとして小型水クラスター($\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 5$)の水素結合パターンの解析を行い、巨大クラスター構造の解

析への応用を試みた。計算は、HF, B3LYP, MP2 法を用い、基底関数には 6-31G**, 6-311G**, 6-311+G*を用いて構造を最適化した。

種々のクラスター計算の結果、中性の水クラスターにおいては、4 量体以上では必ず環状ネットワーク構造を形成し、直線的にネットワークが成長した構造は安定に存在しないことがわかった。さらに、環状ネットワーク構造の中でも、水素結合の向きが循環した循環型ネットワーク構造(Figure 1)を取るクラスターが特に安定であることがわかった。5 量体では、クラスター内に必ず循環型環状ネットワーク構造を含むようになり、循環型環状ネットワーク構造が、より大きなクラスターを構成する核になっていることがわかった。

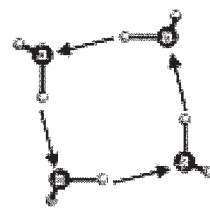


Fig.1. (H₂O)₄の閉環構造

3.3 電子の動的過程と金属との関連性に着目した金属-エン反応機構の解明

金属-エン反応は、炭素-炭素結合生成の有用な骨格形成法の一つであり、製薬や合成樹脂など多くの化学物質の合成において重要である。しかし、その反応機構に関しては Figure 2 に示した最も基本的な系ですら明らかにされておらず、今なお盛んに研究が行われている。そこで本研究では、金属として Mg を用いたモデル系に対して、反応中の電子の動きに着目した金属-エン反応機構の解析を行った。全ての構造は CASSCF/6-31G* で最適化し、求まった構造に対して MRMP2/6-311+G** でエネルギーを評価した。

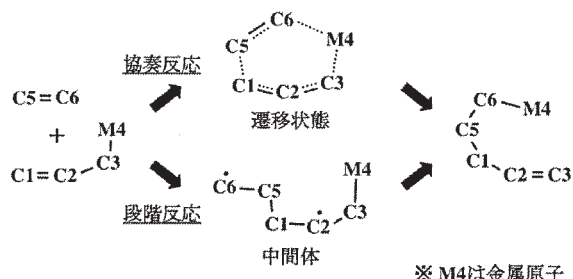


Figure 2. 金属 - エン反応の最も基本的な系

本研究で取り扱った二つのモデル(M4 = MgH, MgCl)では、どちらも協奏反応が段階反応に比べて有利に進むことがわかった。M4 の H を Cl へと置換した場合、協奏、段階反応ともにエネルギー障壁が下がり、特に協奏反応におけるエネルギー障壁の低下が顕著であった。CiLC 解析の結果、C6-M4 間の結合生成が、この反応の推進力であることが示唆されており、Mg に Cl をつけてカチオン性を高めることにより、反応がより有利に進むようになったと考えられる。つまり、金属-エン反応においては、協奏反応における電子の動的過程と Mg 原子のカチオン性が深く関係し合っていることを CiLC 解析法による解析結果から明らかとした。

3.4 ブタジエンとジアゼンによる Diels-Alder 反応

Diels-Alder 反応の反応機構に関しては、現在までに様々な研究が行われており、種々の求ジエンによって反応機構が変化することが知られている。これまでの我々の研究により、求ジエンとしてジアゼンを用いた場合には biradical 状態を経由する典型的な段階反応で進行することが CiLC 解析法を用いた結果により明らかとなっている。そこで、本研究では置換基導入による Diels-Alder 反応機構への影響の解析を目的とし、ブタジエンと種々の置換基



Fig.3 協奏的反應機構

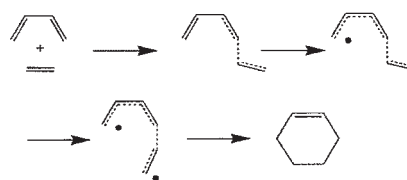


Fig.4 段階的反應機構

を導入したジアゼンによる Diels-Alder 反応について CASSCF/CASPT2 法を用いて解析を行った。

まず、メチル基およびフルオロ基それぞれでジアゼンを 4 置換した求ジエンによるブタジエンとの

Diels-Alder 反応について解析を行った。その結果、無置換体では段階的反應機構が有利に進むのに対して、フルオロ基のような電子受容基を導入することで協奏的反應機構が段階的反應機構よりも有利に進むことを見いだした。現在は、置換基導入による Diels-Alder 反応の反應機構制御に向けて、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基など種々の置換基による効果を系統的に解析中である。

3.5 1,3-dipolar の反應性に関する理論的研究

1,3-dipolar の付加反應はヘテロ環合成法として非常に有用であり、様々な分野で広く用いられている。本研究では、1,3-dipolar 付加反應の反應機構を理論計算により解析することで、より効率のよい反應設計のための指針を得ることを目的とし、反應物の構造、特に電子配置の違いによる反應性への影響を理論的に解析した。計算には、CHNCH₂, CH₂NHCH₂, CH₂NHO それぞれに対して C₂H₂ が付加する 3 種類のモデル系を用いて、CASSCF/6-31G*により求めた構造に対して MRMP2 法でエネルギーを評価した。また、電子状態の詳細な解析には CiLC 解析法を用いた。CiLC 解析の結果、全ての反應において生成物では N 原子上へと電子の偏りが起きており、これに向けた反應物と遷移状態間における電子配置の変化が活性化エネルギーの大きさと相関していることが明らかとなった。このことから、本研究で取り扱った 1,3-dipolar の反應では、分子内電荷移動が反應の推進力であることが明らかとなった。

3.6 [2 + 2 + 2] 反應機構に関する理論的研究

アセチレン、アセチレン置換体およびシラアセチレンの [2π + 2π + 2π] 付加反應機構の電子論的機構について調べた。反應機構は CASSCF 計算および解析には CiLC 法を使用した。これらの D_{3h}, および C₃ 対称性の反應経路について調べた。その結果、アセチレンの三量体付加に関しその遷移状態の芳香族性を明らかにした。また、協奏反應過程のみならず段階反應過程についても調べ、実験結果を説明づけた。また、シラエチレンの付加反應と比較しアセチレンの反應経路は大きな活性化エネルギーを持つ。これらは分子の分極効果が反應に大きく影響していることが明らかになった。アセチレンの置換基効果についても興味ある結果が得られている。これはシラアセチレンとアセチレンの結果で示した分極効果が反應機構に大きく影響したためであることを明らかにした。

3.7 C_nH₄ 四員環連続体の構造と芳香属性に関する理論的研究

一般的に芳香属性を示す化合物は、ヒュッケル則によると環上のπ電子の数が 4n+2 であり、一方で 4n のπ電子系を持つ化合物は反芳香族化合物と分類される。シクロブタジエンはπ電子系が 4n であるのでヒュッケル則に従うと反芳香属性に分類される。しかし、それが 6 員環, 8 員環, 10 員環...(C_nH₄)へと伸びた四員環連続体についてはいまだ詳細な解析はされておらず、芳香属性についても明確ではない。そこで本研究では、この C_nH₄ 四員環連続体の安定性と芳香属性の関連について理論的に解析した。計算は、CASSCF, CCSD(T), B3LYP/6-31G*の各種の方法により構造最適化および振動解析を行った。また、分子の芳香属性は、Index of Deviation from Aromaticity (IDA)を用いて解析した。IDA

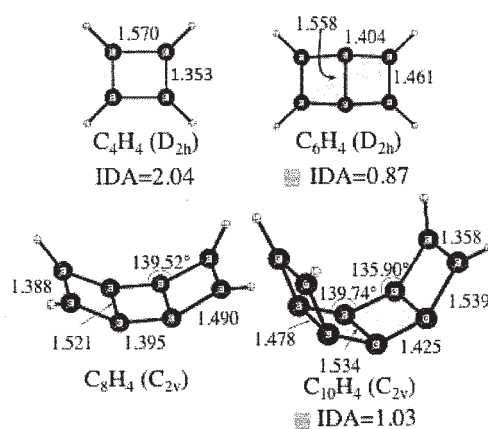


Figure 5 求めた C_nH₄ の構造とその IDA

は CAS 波動関数を基にして電子の偏りを数値化した指標であり、値が 0 に近いほど芳香属性が高いことを示す。

結果を Figure 5 に示す。構造的な特徴として、どれも分子の中心に対称軸および対称面を持った比較的対称性の高いものしか存在しないことがわかった。また、全ての炭素原子が sp^2 混成軌道を取るにも関わらず、炭素数が 8 以上で boat 型に屈曲した構造をとることが明らかとなり、更にその中でも芳香属性の高い六員環を持つ構造が安定になりやすいことがわかった。

3.8 Ziegler-Natta 金属触媒反応機構の理論的解明

Ziegler-Natta 反応としてバナジウム金属によるエチレンの付加反応機構について調べた。金属触媒としては $[V(OC_6H_5)(NC_6H_5)Me]^+$ を計算モデルとして使用した。エチレン付加反応機構に関し 2 種類の経路の可能性を見いだした。一つは通常の Cossee モデルであり、もう一方は新たな反応機構であった。詳細な計算結果から新たな反応経路の可能性が非常に大きいことを明らかにした。この結果の詳細に関しては実験との相互研究として現在準備している。

4 発表、出版実績または予定

4.1 発表

(国際学会)

- ★ ○Shogo Sakai, Takahiro Hikida;; WATOC2008(Sydney) ; PP245; Sep. 2008.
- ★ ○Shogo Sakai, Yukihiro Kojima;; WATOC2008(Sydney) ;; International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the celebration of 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan (ICC) (Kyoto); July. 2008.
- ★ ○Shogo Sakai,; The 2nd International Symposium on Molecular Theory for Reral Systems: (IMS) August, 2008.

(国内学会)

- ★ ○酒井章吾 疋田貴大 ; ; 第 19 回基礎有機化学討論会 (吹田); 2008 年 10 月
- ★○酒井章吾 疋田貴大 ; ; 第 2 回分子科学討論会 2008 福岡(福岡); 4P108 ; 2008 年 9 月
- ★○宇田川太郎 酒井章吾 ; ; 第 2 回分子科学討論会 2008 福岡(福岡); 2P098 ; 2008 年 9 月
- ★○山内拓巳 宇田川太郎 酒井章吾 ; 第 11 回理論化学討論会(神奈川); 2P12 ; 2008 年 5 月

4.2 出版実績

- ★Shogo Sakai, Takahiro Hikida;; The Journal of Physical Chemistry A; vol. 112; pp 10985-10992; 2008.
- ★Shogo Sakai; Theor. Chem. Account **120**, 177-183 (2008).
- ★Shogo Sakai, T. Yamada: Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 3861-3866 (2008).
- ★S. Swinnen, V. S. Nguyen, Shogo Sakai, M. T. Nguyen; Chem. Phys. Lett. **472**, 175-180 (2009).
- ★Shogo Sakai, Y. Kojima; Topics in Catalysis, in Press.

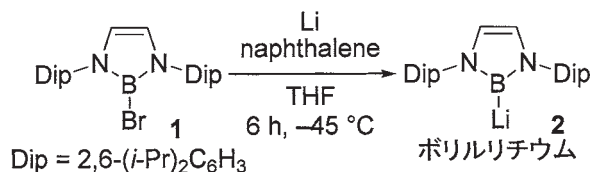
新規ボリル錯体の構造と性質

Structures and Properties of Novel Boryl Complexes

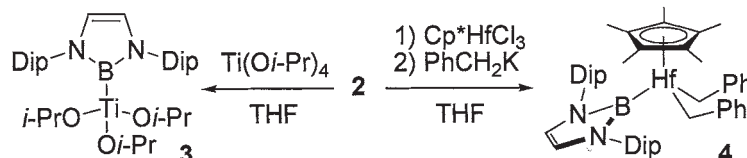
○山下 誠 (東大院工)

1 研究目的、内容

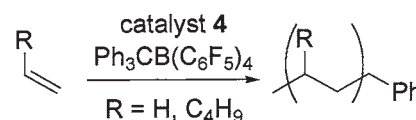
これまでに我々のグループではプロモボラン **1** の還元により、 sp^2 混成のホウ素原子上にリチウム原子が結合したボリルリチウム **2** の合成に成功している。このボリルリチウム **2** はホウ素が負に分極した性質を持つので、ホウ素求核種として利用可能である。そのため、触媒的ホウ素化反応において



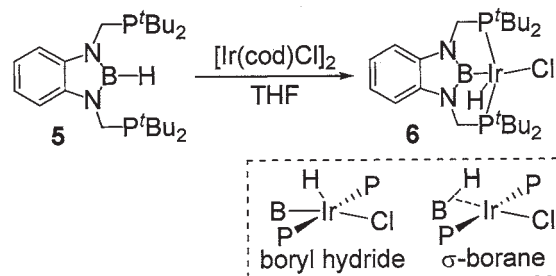
重要だと考えられている遷移金属ボリル錯体の新しい合成法を与えることができる。実際に **2** と4族金属との反応によって、ホウ素を配位子として有する4族金属ボリル錯体 **3,4** が合成できることを最近明らかにした。これらの



錯体 **3,4** は、4族金属ボリル錯体としては初めての例であり、そのホウ素-4族金属結合の性質に興味を持たれる。また **4** はトリチルカチオンと反応させることでエチレンやヘキセンに対する重合活性を持ち、ヘキセンに関しては既報の文献に比べて少し高い活性を有することが明らかになっている。重合途中に **4** より誘導されるカチオン性錯体にはホウ素配位子が結合していると考えられ、対応するベンジル誘導体 Cp^*HfBn_3 はトリチルカチオンと組み合わせても重合活性をほとんど示さないことと対照的である。



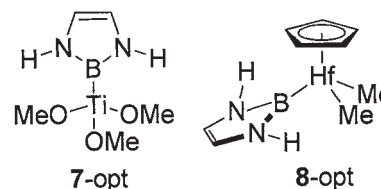
一方で我々は最近、ホウ素を含んだピンサー型多座配位子 **5** をデザインし、これを用いたボリルイリジウム錯体 **6** の合成に成功した。この錯体 **6** においては、ヒドリド配位子の位置によって、ボリルヒドライドイリジウム(III)錯体または σ -ボランイリジウム(I)錯体のどちらかに分類が可能であると考えられる。



本研究では、新規な遷移金属ボリル錯体 **3,4,6** の性質の解明を目指して、以下計算化学を用いた検討を行った。

2 研究方法、計算方法

4族金属ボリル錯体に関しては、図に示すモデル化合物 **7,8** で、3座ボリル配位子を有するイリジウム錯体 **6** に関してはリアル系で **6-opt** として Gaussian 03 を用いた構造最適化を B3LYP//6-31G+(d)/LANL2DZ でそれぞれ行った。**7,8** においては **3,4** の結晶構造から置換基を水素やメチル基に置換した構造、**6-opt** においては結晶構造そのものを初期構造として計算を行った。



3 研究成果

いずれの錯体においても最適化構造において得られた構造パラメータは、実測値と良い一致を示した。4族金属が

図1 7,8の構造および分子軌道

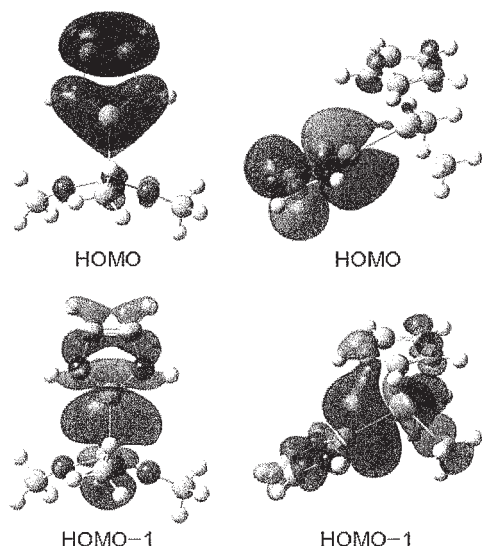


図2 6-optの構造

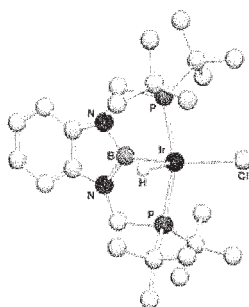


表1 6および6-optの構造パラメータ

	6 (X-ray)	6-opt
Ir-Cl	2.3993(15)	2.478
Ir-B	1.973(6)	1.991
Ir-H	1.59(7)	1.574
B-H	1.91(7)	2.090
Ir-P	2.3305(14)	2.392
	2.3382(13)	2.392
B-Ir-Cl	157.75(18)	146.3
P-Ir-P	158.13(5)	159.4
B-Ir-H	64(2)	70.7
Ir-B-N	127.1(4)	126.8
	127.0(4)	126.8
N-B-N	105.8(5)	106.4

リル錯体 7,8 においては、ホウ素-金属結合がそれぞれ HOMO-1 であり、それぞれの HOMO は含ホウ素5員環部位の π 軌道であることが明らかになった。この傾向はボリルリチウム 2 の HOMO がホウ素-リチウム結合であった結果と対照的であり、それぞれ Ti および Hf の電気陰性度が Li に比べて大きなことによると考えられる。また、ピンサー型ボリル配位子を有するイリジウム錯体 6-opt においては水素原子の位置に関して、6 の X 線結晶構造解析のフーリエマップにおけるピークをヒドリド配位子として帰属した構造と同様の位置にあることが明らかとなった。ヒドリド配位子はホウ素よりも金属中心に近い位置にあることがわかり、実験的に 6 の ^1H NMR スペクトルにおいてヒドリドシグナルが $\delta_{\text{H}} -25.38$ に観測され、 ^{11}B 核をデカップルして測定しても BH カップリングが観測されなかったことと合わせて、6 はボリルヒドリドイリジウム(III)錯体であると結論づけることができた。今後は 4 を用いた重合における活性種の性質の解明と 6 を用いた触媒反応に関して、実験と並行しながら検討を行う。

4 発表、出版実績または予定

出版実績

- [1] ★Y. Segawa, M. Y. Suzuki, Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069-16079.
 [2] ★M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1300-1301.

発表実績

- [1] ボリルチタンおよびボリルハフニウム錯体の合成と性質 山下 誠・寺林知美・野崎京子 日本化学会第 89 春季年会 東京 09/3/27-30 1K4-13
 [2] ★求核的ボリルアニオン類の創製とその特性 山下 誠 日本化学会第 89 春季年会 東京 09/3/27-30 3G5-28 進歩賞受賞講演
 [3] ★PBPピンサーイリジウム錯体の合成と性質 瀬川泰知・山下誠・野崎京子 日本化学会第 89 春季年会 東京 09/3/27-30 3K4-32
 [4] 前周期遷移金属ボリル錯体の合成 寺林 知美・山下 誠・野崎 京子 第 55 回有機金属討論会 大阪 08/9/29
 [5] Syntheses, Structures, and Reactivities of Borylcopper and -zinc Compounds Kajiwar, T.; Terabayashi, T.; Yamashita, M.; Nozaki, K., The 13th International Conference on Boron Chemistry, Platja d'Aro, Spain, September 2008, OC A22.
 [6] ★Syntheses, Structures, and Reactivities of Boryl-Copper and -Zinc Compounds as Boryl Anions Yamashita, M.; Kajiwar, T.; Terabayashi, T.; Nozaki, K. 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (Rennes, France) 2008/8/13-18
 [7] ★“Boryllithium: Understanding the Property of B-Li Bond” Makoto Yamashita, International Conference on Boron Chemistry, Platja d'Aro, Spain, 2008.9.23

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, 上智大学), 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, 6] 特に、コランニュレン及びコロネン分子を用い、中心に存在する5員環及び6員環を透過させるために電子状態をどのように変えるかが鍵となる。一般に、炭素面はかなり安定なため、ファンデルワールス力による小さな井戸が面の前には存在するが、一応に反発型のポテンシャルとなる。そこで、我々は活性を上げるため、ホウ素置換やフッ素原子を付加する方法を提案してきた。[5, 6] 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) を用いた結果の一部を報告する。

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

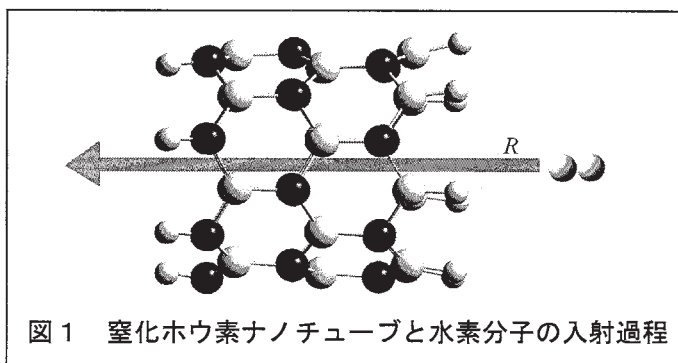


図1 窒化ホウ素ナノチューブと水素分子の入射過程

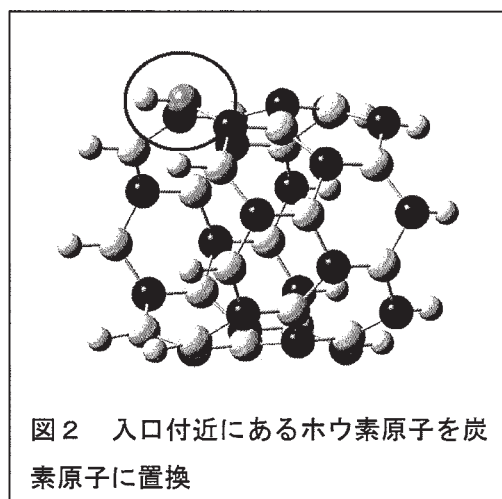


図2 入口付近にあるホウ素原子を炭素原子に置換

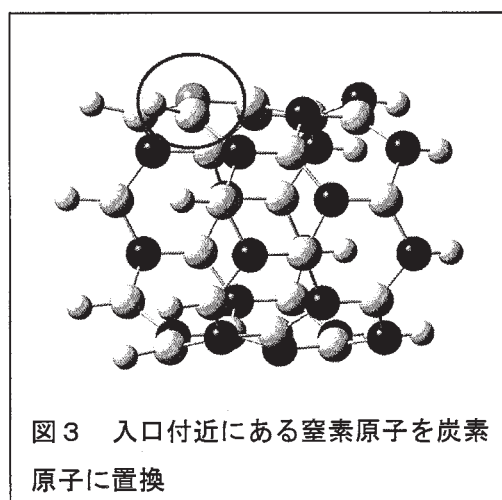


図3 入口付近にある窒素原子を炭素原子に置換

態及び励起状態を求める。典型的な CI 行列の大きさは約三千万次元となり、かなり大きくなった。しかしながら、並列計算を行うことにより、かなり効率よく計算を行うことができた。一方、CI において、非断熱計算を行う上で、重要な透熱化表現も同時に得た。この様にして得られたポテンシャル曲線を基に 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 には使用した BNNT のモデル分子を示す。特にチューブの長さが有限であり、末端を水素原子により保護した分子を用いた。キラルインデックスは、(7,0)である。また、構造は Gaussian03 を用い、最適化計算を行い得られた結果を用いた。一方、水素分子がチューブの中心を抜けると反応経路を仮定する。そのとき、水素分子の配向は、原子間ベクトルと反応経路が平行とする。このようなモデルを用い、二つの置換体を考察した。具体的には、(i)入口付近にある(BN),結合の内、1つのホウ素原子を炭素原子に置換したもの(図 2)置換体 A と、(ii)同様に1つの窒素原子を炭素原子に置換したもの(図 3)置換体 B を検討した。置換体 A については、図 4 に示すポテンシャルエネルギー曲線を得ることができ、置換体 B については、図 5 に示すポテンシャルエネルギー曲線を得ることができた。破線は近接する電子状態である。この計算から分かることは、このモデルにおける電子基底状態の水素分子

透過に対する立体障害は、約 1eV であり、最初の電子励起状態は、5eV あるいは 7eV 付近に存在する。また、電子励起状態上での透過に対しても立体障害が、約 1eV 程度ありそうである。ここで、単純な熱力学より並進エネルギーを約 1eV 稼ぐには、10000K 程度を必要とすることから、実質的にはこの環の大きさでは挿入することは困難となる。一方、これより大きな環を用いれば可能であるが、「挿入しやすくなる=放出されやすくなる」ことが分かっている。ここでは示さないが、透過確率を計算すると、やはり立体障害を越えたあたりから確率が現れてくる。一方この系では、非断熱遷移は全く関係ないこともわかる。環の大きさをこの程度に抑え、立体障害を削減する方法を現在探索している。

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); [6] Zhang, Smith, Nanbu, Nakamura, “Quantum Mechanical Study of Atomic Hydrogen Interaction with Fluorinated Boron-Substituted Coronene Radical,” *J. Phys. Condensed Matter* (in press).

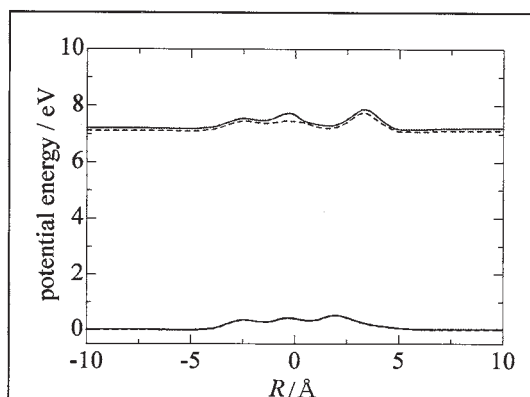


図 4 置換体 A のポテンシャルエネルギー曲線

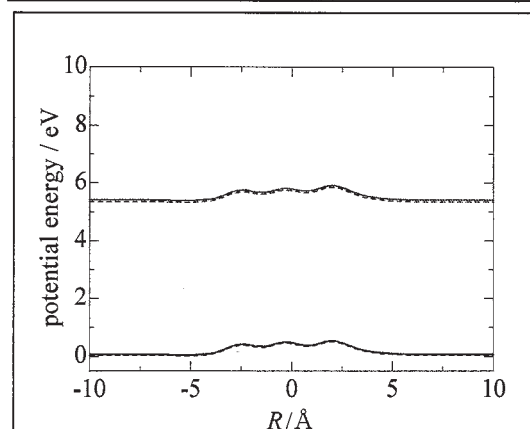


図 5 置換体 B のポテンシャルエネルギー曲線

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, 成果

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, それぞれの分子についての電子状態および発光メカニズム解明を行っている。本年度は, 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るとともに, 励起エネルギーに関して理論結果と実験結果とのよい一致が得られた。さらに S_1 状態への励起後, S_1 状態での最安定構造であるインドール部位のねじれ構造へ向かって異性化を起し発光している可能性を示唆する結果を得ている。また, 観測される大きなストークシフトもそのねじれ運動と相関が得られた。図 1 に垂直励起後から最安定構造へ向かう極小エネルギーに沿った反応経路 (MEP) を示す。

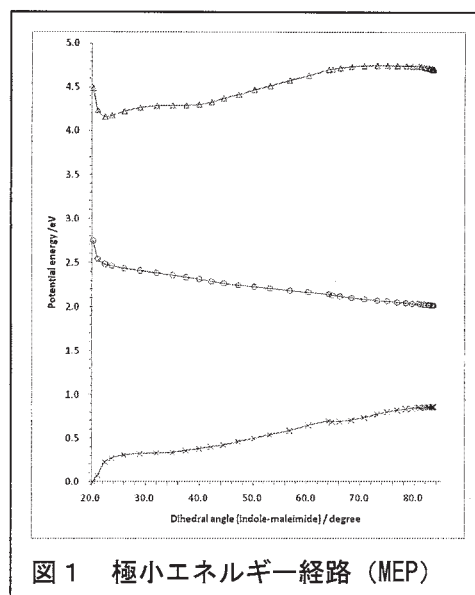


図 1 極小エネルギー経路 (MEP)

沿った反応経路 (MEP) を示す。ストークシフトの値からこの反応経路の途中で発光しているものと思われる。現在, インドール基が一つしか持たない indolemaleimide (IM) も含めて反応メカニズム解明を行っている。特に, IM の場合, 発光が観測されない。なぜ発光が観測されないのか興味を持たれる系である。

参考文献 [1] Nakazono, Nanbu, Uesaki, Kuwano, Kashiwabara, Zaitzu, *Organic Letters* **9**, 3583-3586, (2007); [2] Saita, Nakazono, Zaitzu, Nanbu, Sekiya, *J. Phys. Chem. A*, (submitted).

3 ソフトウェアの開発

研究目的, 内容, 成果

半古典論を基にした二つソフトウェア開発を現在行っているが, 将来的には統合する予定である。

①Surface-Hopping (SH) 法の開発

一般には, 非断熱遷移過程を理論的に取り扱う場合, 最もよく利用される Surface-Hopping (SH) 法において簡易公式である「ランダウ-ゼーナー-シュテュッケルベルグ理論」が利用されているが, 間違った描像を与える。本ソフトウェアでは厳密な取扱いが可能な「朱-中村理論」を基に, 非断熱遷移過程を正確に扱いながら SH 法を行う。さらに, 一般市販されている量子化学計算プログラムを呼び出し, ポテンシャルエネルギー・グラディエントを求め, そのデータを基に古典軌道の時間発展を行うことが可能である。付属の例では, Molpro2006.1 (<http://www.molpro.net/> を参照) を用いて利用可能になっている。

②半古典凍結ガウス波束発展法の開発

上記の SH 法では量子効果の一つである非断熱遷移を古典軌道の分岐という形で取り入れる方法であるが, 量子効果においてももう一つ重要な位相の情報が完全に無視されている。古典軌道の伝播に伴う移送だけではなく, 非断熱遷移やトンネルに伴って発生する位相もある。そのためには, 単に古典軌道を走らせるだけではなく半古典的に波の伝播を行わなければならない。そこで, ヘルマンとクルクによって開発された「半古典凍結ガウス波束発展法」を基に, 「朱-中村理論」およ

び「スペクトル解析法」などを取り入れ、核の波動関数を半古典的に時間発展させるプログラムである。付属の例では、Molpro2006.1 (<http://www.molpro.net/> を参照) を用いて利用可能になっている。

発表, 出版実績または予定

発表

★**Nanbu**, Danielache, Johnson, Yoshida, (Kyushu Univ., Univ. of Copenhagen, Tokyo Inst. of Tech.) “Ultraviolet Absorption Cross Sections of Isotopically Substituted Carbonyl Sulfide Species,” The 4th International Symposium on Isotopomers (ISI2008), 2008年10月4日～8日, 日本科学未来館 (お台場) 東京; ★Danielache, Johnson, **Nanbu**, Grage, McLinden, Yoshida, (Univ. of Copenhagen, Tokyo Inst. of Tech., Kyushu Univ., Meteorological Service of Canada) “ $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ and ^{36}S Kinetic Fractionation Effects in the Reaction of OCS with OH Radical,” The 4th International Symposium on Isotopomers (ISI2008), 2008年10月4日～8日, 日本科学未来館 (お台場) 東京; ★**南部伸孝**, 石田俊正, 中村宏樹, “A new mechanism of hydrogen encapsulation by fullerenes and carbon nanotubes,” *Gordon Research Conference (Molecular & Ionic Clusters)*, Centre Paul Langevin, CAES du CNRS 73500 Aussois FRANCE, Sep. 7 (2008); ★**南部伸孝**, Hong ZHANG, 石田俊正, Sean C. Smith, 中村宏樹, (九大情基セ・クイーズランド大・京大福井セ・分子研), “A new proposal of hydrogen encapsulation with an aggressive use of non-adiabatic phenomena,” 3P-CC01, *1st International Conference of The Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, “Development & Application of Advanced High-Performance Supercomputer” Project, MEXT*, 2008年6月3～7日, 日本科学未来館 (お台場) 東京; ★石田俊正, Wilfredo C. Chung, **南部伸孝**, 中村宏樹, (京大福井セ・九大情基セ・分子研), “Ab initio non-adiabatic dynamics for a biomolecule,” 3P-CC02, *1st International Conference of The Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, “Development & Application of Advanced High-Performance Supercomputer” Project, MEXT*, 2008年6月3～7日, 日本科学未来館 (お台場) 東京; ★**南部伸孝**, 徳江郁雄「一酸化二窒素の光分解と同位体効果」, 日本地球惑星科学連合, C203-010: (非質量依存同位体効果) 2008年5月26日, 幕張メッセ国際会議場 (千葉).

出版実績

★Agawa, Nakazono, **Nanbu**, Zaitzu, “The cation- π interactions between poly(3,4,5-trihydroxy-benzoate ester) dendrimer and quaternary ammonium ions, and their effect on chemiluminescence,” *Organic Letters* **10**, 5171-5174 (2008); ★Yang, Han, **Nanbu**, Nakamura, Balint-Kurti, Zhang, Smith, Hankel, “Quantum Mechanical Calculation of Energy Dependence of OCl/OH Product Branching Ratio and Product Quantum State Distributions for the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ Reaction on All Three Contributing Electronic State Potential Energy Surfaces,” *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7947-7960 (2008); ★Zhang, Hankel, Smith, **Nanbu**, Nakamura, “Quantum Calculation of Ro-vibrational States: Methodology and DOCl Application Results,” *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4141-4147 (2008); ★Kohguchi, Suzuki, **Nanbu**, Ishida, Mil’nikov, Oloyede, Nakamura, “Collision Energy Dependence of the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}(^2\text{P})$ Reaction Studied by Crossed Beam Scattering and Quasiclassical Trajectory Calculations on ab initio Potential Energy Surfaces,” *J. Phys. Chem. A*, **112**, 818-825 (2008); ★Saita, Kobatake, Fukaminato, **Nanbu**, Irie, Sekiya, “Coexistence of distorted and undistorted closed-ring forms of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene in crystal observed by FT-Raman spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **454**, 42-48 (2008).

金属含有タンパク質の反応制御機構に関する理論的研究

Theoretical study of the reaction mechanism of metalloprotein

○鷹野優、山中秀介、小泉健一、山崎秀樹、Gianluca Savini (大阪大学蛋白質研究所)

1. 研究目的、内容

金属は蛋白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。金属と生命活動との相互関係を明らかにすることは生命現象に関する理解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扱う必要がある。そのため、周りの蛋白質の効果をとり込んだ金属蛋白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。そこで蛋白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、それらを取り囲む蛋白場を考慮に入れた理論計算を遂行し、蛋白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 蛋白質がつくる静電場のヘムエリスリンの活性中心の電子構造への影響

生体は、呼吸や光合成、窒素固定、生体内の電子移動などの生命維持に必要とされる機能を実現するために微量の金属を利用している。その際、周りの蛋白質が配位することで金属の持つ特性を制御しており、その機構を明らかにすることは生命現象の理解に非常に重要である。本研究では、海棲の無脊椎動物に含まれる酸素運搬蛋白質であり、酸素で架橋された二核の鉄活性中心をもつヘムエリスリンの活性中心が蛋白質のつくる静電場中でどのような影響を受けるのかを密度汎関数法を用いて調べた。

1.4 サツマイモ由来パープルアシドホスファターゼ活性中心の磁氣的相互作用における理論的研究

サツマイモ由来のパープルアシドホスファターゼはその活性中心に鉄とマンガンを含む異核の構造をとっている。この蛋白質は、他に哺乳類由来のものや植物由来のものが知られている。鉄を二核含むものと比べ、

強い反強磁性 ($J < -70\text{cm}^{-1}$)を示すことが実験的に調べられている。このことから、反応に重要な働きをするであろう架橋部分の構造が μ -hydroxoではなく μ -oxoであるという提案がされている。量子化学計算から、磁気的パラメータである有効交換積分値を求め、これを指標にしながら、正しい電子状態を求める。この電子状態を用いて、特徴的な強い反強磁性の発現機構について考察を行った。

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トクロム 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。また蛋白質環境の溶媒効果に関してはPCM (比誘電率4.0) と蛋白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p-p電子系でよくつかわれている6-31G(0.25)を用いた。蛋白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 海棲無脊椎動物である*Thermiste dyscritum*ヘムエリスリンのX線結晶構造解析のデータ(PDB ID: 1HMO (酸素結合型)、1HMD (酸素非結合型))をもとに、二核鉄活性中心に配位するヒスチジン(His25、His54、His73、His77、His101)をメチルイミダゾールに、アスパラギン酸Asp106とグルタミン酸Glu58を酢酸イオンに置き換えたモデルを構築した。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BHandHLYP法による計算を行った。蛋白質環境の静電効果に関しては分極連続対近似(PCM) (比誘電率4.0) および点電荷近似をつかった。蛋白質の点電荷には、AMBER96 force fieldのものを用いた。

2.4 PDB ID 1XZWのX線構造解析の結果を用い、その活性中心をモデル化した。金属及び架橋部分と水素原子についてUB3LYPを用いた部分構造最適化を行った。計算手法はUHF, UBHandHLYP, UB3LYP, UBLYPについて計算を行った。磁気的パラメータである有効交換積分値を算出し、実験値と比較することによって最適の手法を探した。この電子状態を用いてエネルギー、スピン密度、電荷分布を計算した。

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 鉄イオンの酸化還元状態の変化がポルフィリン環の π 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 π 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 π 共役に加えてプロピオン酸基のC-C結合の σ^* 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、それは周りの蛋白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、蛋白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は蛋白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蛋白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。

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密度分布を密度汎関数法を用いて調べたところ、これまでに自然株におけるスペシャルペアカチオンラジカルのスピン密度比の非対称性の起源がクロフィル分子のメチルエステル基、フィチル基の配向がそれぞれ違うことに起因することを報告した。(Yamasaki, Takano, and Nakamura *J. Phys. Chem. B* 112, 13923-13933) 周囲のアミノ酸の効果を量子化学計算の範囲に含めて、スペシャルペアの電子状態に対するアミノ酸の影響を検討した。その結果ヒスチジン (L168, L173, M202) とアルギニン (L135, M164) の効果が大きいことが分かった。さらに変異株のモデルを作成し (L(L131)H, R(L135)L, R(L135)E, H(L168)F, L(M160)H, R(M164)L, R(M164)E, F(M197)H)、実験的に報告されているスピン密度比の変化を再現することを試みた。その結果、変化の傾向を再現することができた。

3.3 密度汎関数法の結果を用いてヘムエリスリンの酸素結合に関わる鉄のd軌道(d_{xy} 軌道)の軌道エネルギーと酸素の π^* 軌道の軌道エネルギーの差を算出した。その結果、PCMや点電荷近似により蛋白質の静電場の効果が入られることで、軌道エネルギーの差が -8.27 eVから -6.71 eVへと減少した。このことから、蛋白質がつくる静電場は、 d_{xy} 軌道の軌道エネルギーを上昇させ、鉄と酸素の軌道相互作用を強めることが明らかとなった。

3.4 電子状態はUB3LYPによるものが最適であるとわかり、有効交換積分値の大きさから架橋部分はm-oxo型であることが指示された。これにおけるスピン密度を調べたところ、0.4ほどの α スピンが架橋部分に現れていることがわかり、これはベータスピンが鉄側に非局在化しているためであることがわかった。 μ -hydroxoの場合はこのようにはなっておらず、 μ -oxo型における特徴であることがわかった。Fe-O間の距離は比較的小さく、そのためFe-O間の結合性は比較的強いものであることが示唆されている。自然軌道解析の結果はFe-O上の非結合軌道とMnサイト間の相互作用を表しておりFe-O間の結合性が強いことを示唆している。有効結合次数やdiradical characterなどの指数もこれを支持する結果であった。これらの結果から架橋部分の α スピンはマンガン上のスピンと相互作用し、強い反強磁性を発現していると考えられる。

4. 発表、出版実績

- ・口頭発表

- ★鷹野、山崎、中村、39th NIPS International Symposium & 7th OIB Symposium 2008 岡崎 招待講演
 - ★鷹野、Houk、Houk65 Symposium Computational Chemistry: Orgo, Bio, Nano, 2008 アメリカ合衆国（ロサンゼルス） 招待講演
 - ★鷹野、IPR retreat 2008、2008 神戸 招待講演
 - ★鷹野、山口、中村、第 102 回触媒討論会 2008 名古屋 招待講演
 - ★山中、山口、第 102 回触媒討論会 2008 名古屋 招待講演
 - ★鷹野、山崎、中村、特定領域研究「生体超分子構造」第 5 回公開シンポジウム 2008 つくば
 - ★鷹野、小泉、山口、中村、第 2 回分子科学討論会、2008 福岡
 - ★鷹野、小泉、山口、中村、次世代生命体統合シミュレーション研究開発プロジェクト分子スケール研究開発チーム成果発表会、2008 和光
 - ★鷹野、小泉、山口、中村、日本化学会第 89 回春期年会、2008 千葉
 - ★小泉、鷹野、山口、中村、日本化学会第 89 回春期年会、2008 千葉
 - ・ポスター発表（主たるもの）
 - ★鷹野、中村、IUCr2008、2008 大阪
 - ★鷹野、山口、中村、WATOC2008、2008 オーストラリア（シドニー）
 - ★鷹野、中村、49 th Sanibel Symposium、2009 アメリカ（ジョージア州）
 - ★鷹野、山口、中村、第 8 回蛋白質科学会 2008 東京
 - ★鷹野、小泉、山口、中村、日本生物物理学会第 46 回年会、2008 福岡
 - ★鷹野、小泉、山口、中村、スーパーコンピュータワークショップ 2009 「次代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、2009 岡崎
 - ★西原、山中、中田、米澤、中村、高田、山口、ICMM、2008 イタリア
 - ★小泉、鷹野、山口、中村、49 th Sanibel Symposium、2009 アメリカ（ジョージア州）
 - ★山崎、鷹野、中村、The Joint Paific Rim International Conference on Protein Science and 4th Asian Oceania Human Proteome Organisation 2008 オーストラリア（ケアンズ）
 - ★山崎、鷹野、中村、TACC2008 2008 中国（上海）
- 国際学会 8 件（口頭 2 件、ポスター 6 件）、国内学会 29 件（口頭 8 件、ポスター 21 件）
- ・出版実績
 - ★山崎、鷹野、中村、*J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13923.
 - ★西原、山中、鵜飼、中田、草部、米澤、中村、高田、山口、*Int. J. Quant. Chem.* **2008**, *108*, 2966.
 - ★小泉、鷹野、中村、*J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5099.
 - ★西原、山中、草部、中田、米澤、中村、高田、山口、*J. Phys: Condensed-Matter*, **2009**, *21*, 064227.
 - ★鷹野、小泉、中村、*Inorganica Chim. Acta*, 印刷中
 - ★西原、山中、中田、米澤、中村、高田、山口、*Polyhedron*, 印刷中
 - ★鷹野、中村、*J. Comp. Chem.* 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, 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, 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

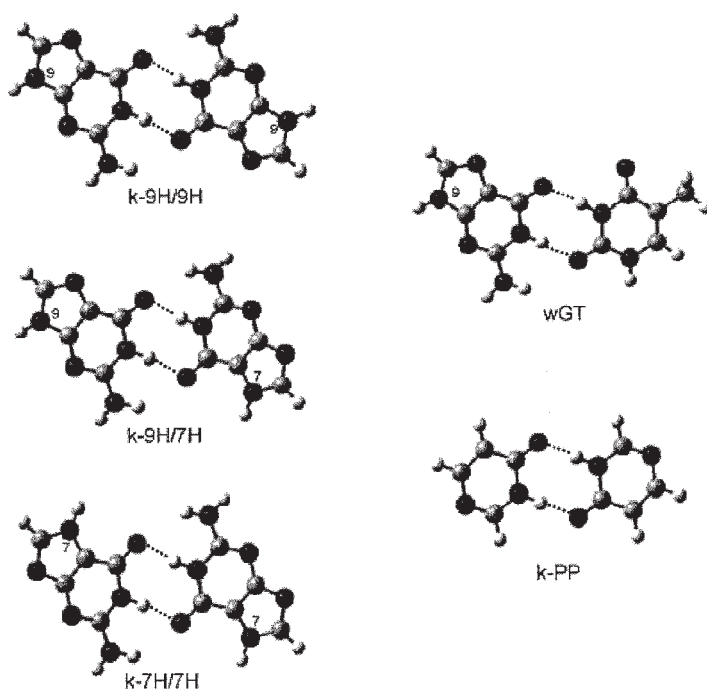
非経験的分子軌道法と分子動力学法・モンテカルロ法を用いて, 生体高分子の構造や反応のメカニズム, また, 反応への溶媒や周りの環境の関与を明らかにすることを目的としている。研究の内容は, 1) 核酸塩基の互変異性体の生成経路; 2) プロトン化水分子クラスターの構造と振動数; 3) ONIOM 法による酵素反応のメカニズム, を明らかにすることである。

2 研究方法, 計算方法

使用プログラムは, Gaussian 03, GAMESS, HONDO である。QM/MM 法計算には, 独自で開発を進めている HONDO を使用している。QM/MM 法にはかなり長い計算時間が必要であり, 並列計算機を利用した。数え上げのプログラムは, 独自に開発した。

3 研究成果

【1】核酸塩基の互変異性体の生成経路 (論文リスト[1]参照)



核酸塩基には多くの互変異性体がありうるため, 核酸の突然変異の原因の一つとして, 互変異性体の役割が示唆されている。しかし, 単独の塩基では, 互変異性体間のエネルギー障壁はかなり高いことが, これまでのさまざまな理論計算によって明らかになっている。そこで, 核酸塩基がDNA中で水素結合している状態で, ダブルプロトントランスファー (DPT) が起こることによって互変異性がおこる可能性を, グアニン-グアニン塩基間, および, グアニン-チミン Wobble 塩基対間について, ab initio MO 法計算によって検討した。その結果, それらの

塩基間の DPT は, 熱エネルギーで起こることが可能であることを明らかにした。また, 核酸塩基のモデル化合物の IR 測定によって, 実際に熱エネルギーで DPT が起こりうることを確認した。

[2] プロトン化水分子クラスターの構造と OH 振動数 (論文リスト[2]参照)

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 $(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1})$ 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。このアルゴリズムに基づいて、 $n\leq 8$ の場合について、トポロジー的に可能な水素結合パターンと条件付き水素結合パターンを全て数え上げた。それらに基づいて初期構造を作り非経験的分子軌道法を用いて構造最適化を行い、プロトン化水クラスター $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=4\sim 6$) のすべての安定構造を求めた。

プロトン化水クラスター $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2\sim 7$) の安定構造に対して、非経験的分子軌道法により基準振動解析をおこなった。MP2(full)/aug-cc-pVDZ の計算レベルにより得た振動数を解析することにより、プロトン化水クラスターに含まれる OH 結合を系統的に分類した。さらに、それらに相当する振動数範囲をまとめた。同じパターンに分類される OH 結合は、クラスターのサイズによらず、近い振動数を表すことを見出した。また、クラスターサイズによらず、Zundel タイプと Eigen タイプのプロトン化水クラスターは、それぞれ特徴的な OH 伸縮振動数を示す。

[3] 生分解性プラスチックの高い分解能をもつ酵素の反応機構について (論文リスト[3]参照)

ポリ乳酸 (PLA) をはじめとする生分解性プラスチックに対し、高い分解能力をもつ酵素 (Cryptococcus sp. S-2 由来リパーゼ, CLE) の、触媒反応の作用機構について明らかにするために、触媒反応に重要だと考えられる部分については QM (B3LYP/6-31G**) を用い、それ以外の部分については MM (AMBER) を用いる ONIOM 法による計算をおこなった。その結果、触媒反応中に、Thr17 の側鎖が常に基質のカルボニルの酸素に直接水素結合することで、律速過程だけではなく触媒反応全体が安定化することが明らかとなった。また、Thr17 の側鎖が水分子と水素結合することにより、水分子の基質への求核攻撃反応のエネルギー障壁が特に減少することが見出された。

4 発表, 出版実績または予定

★赤瀬&相田 第 11 回理論化学討論会 2008 年 5 月横浜, ★Jieli&相田, Gordon Research Conference on Molecular & Ionic Clusters 2008 年 9 月 Aussois, France ★安藤&相田, 第 31 回情報化学討論会 2008 年 11 月東京 ★正木&相田, 第 2 回分子科学討論会 2008 年 9 月福岡 ★山田&相田, 第 5 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2008 年 12 月東広島 ★宮本&相田, WATOC2008, 2008 年 9 月シドニー (他多数)

[1] Thermally induced double proton transfer in GG and wobble GT base pairs: A possible origin of the mutagenic guanine, A. Padermshoke, Y. Katsumoto, R. Masaki & M. Aida, *Chemical Physics Letters*, **457**(1-3), 232-236 (2008).

[2] Classification of OH Bonds and Infrared Spectra of the Topology-Distinct Protonated Water Clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n\leq 7$), M. Jieli & M. Aida, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**(8), 1586-1594 (2009).

[3] ONIOM Study on the Mechanism of the Enzymatic Hydrolysis of Biodegradable Plastics, Y. Sakae, T. Matsubara, M. Aida, H. Kondo, K. Masaki, and H. Iefuji, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **82**(3), 338-346 (2009).

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。前年度までの研究で、ウラニルの鉱物表面での吸着構造を解明する手法を構築した。本年度は、吸着構造としてウラニル-鉱物 2 元系と共存イオンを含む 3 元系の吸着構造を EXAFS 実験と併せて明らかにすることを目的とした。なお、鉱物としては金属(水)酸化物のモデルとしてギブサイト($\text{Al}(\text{OH})_3$)を、共存イオンとしてオルトケイ酸 (以下シリケート) を用いた。

2 研究方法、計算方法

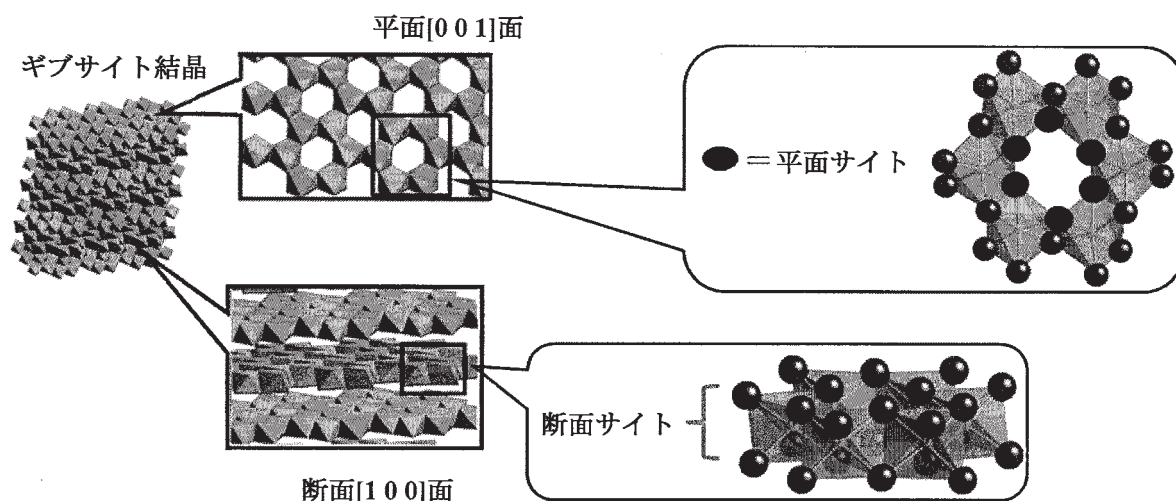


図1 ギブサイトクラスタモデル。ギブサイト結晶 (左), 吸着サイト:(平面と断面) (中央), 本研究で用いた Al_6O_{24} クラスタモデル (右)。

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、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ クラスタを使用した。DFT-B3LYP 計算によって、吸着構造の最適化を行った。また、 $10 \mu\text{M}$ のウラニル、 1 mM のシリケート (3 元系のみ) を含む、 $\text{pH } 5.6, 9.7$ (2 元系), $5.5, 9.6$ (3 元系) のギブサイト吸着試料を用いて、欧州放射光施設の BM20 にて取得した Uranium L_{III} -edge EXAFS スペクトル^[1]と併せて構造を同定した。

3 研究成果

既往の研究^[2]では、 $\text{U}(\text{VI})$ 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 の結果から結合距離として $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}=1.80, \text{U}-\text{O}_{\text{eq}}=2.39, \text{U}-\text{Al}=3.33, \text{U}-\text{U}=4.22$ (\AA) が得られている。 $\text{U}(\text{VI})$ -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、計算によると 15.8 kJ/mol だけ Corner-Sharing モデルが安定であった。

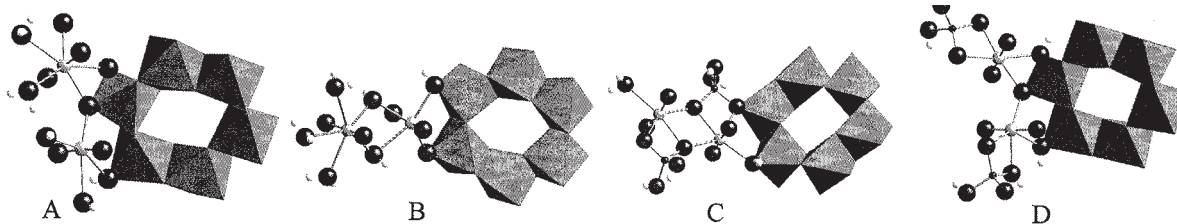


図2 本研究で得られた酸性(2元系:A, 3元系:C)・アルカリ性領域(2元系:B, 3元系:D)でのウラニルのギブサイト上での吸着構造。

2元系酸性領域でのEXAFS^[1]によると,Corner-, Edge-Sharing が共存していることを示唆し, 図2Aのような隣接吸着サイトに対する Corner-, Edge-Sharing 吸着は U-U 間距離 4.150 Å とよい一致(4.30 Å)を示した.アルカリ性領域では図2Bのようにウラニル2量体が構造を保ったまま吸着するモデルが実験結果(U-U = 3.92 Å)をよく説明する(DFT: 3.949 Å). 3元系アルカリ性領域 EXAFS では U-U = 4.22 Å であったが, 酸性領域では有意に短い U-U = 3.76 Å であった. EXAFS による U-Si 間距離については, 酸性領域では単座 (3.82 Å), 2座配位 (3.07 – 3.10 Å) するシリケートの寄与が見られたが, アルカリ性領域では2座配位の U-Si 間距離のみ得られた. DFT 計算では, 酸性領域では図2Cに示すギブサイト表面でソディエイト ((UO₂)₂SiO₄·2H₂O) 様の吸着構造, アルカリ性領域では図2Dは2座配位したシリケートを有したウラニル錯体が隣接サイトを占めた構造が EXAFS と比較し妥当な構造であることが示唆された. 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] T. Hattori; *et al. Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted.
 [2] 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.

★服部達哉, 石田圭輔, 斎藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 日本原子力学会 2009 年春の年会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2009 年 3 月.

★T. Hattori, k. Ishida, T. Tsuneda, T. Saito and S. Tanaka, 1st 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.

★ T. Hattori, T. Saito, k. Ishida, A. C. Scheinost, T. Tsuneda, S. Nagasaki and S. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 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反応性および選択性

発現の解明

Theoretical Study of Reason for Reactivity and Selectivity 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。現段階においては、有機合成化学の反応開発は、豊富な経験的知見と多くの実験を拠り所としている。私は従来の実験主体の研究手法に理論化学計算の活用を加えた、「理論化学・実験化学融合型の反応開発」を目指している。これは新規な発想ではないが、達成されたものではない。その大きな理由としては、実験化学と理論化学の境界に位置する研究スタイルの確立が遅れていることが挙げられる。理論化学・実験化学融合型研究スタイルは、今後より精密化する有機合成化学において必須のものと考えられる。

私は有機合成化学の中でも、「反応選択性の根拠」に特に興味を持ち、研究を行っている。それは、選択性のよし悪しは反応収率に直結するからである。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ことが出来れば、効率的な反応開発が可能となる。理論化学計算の活用により、この段階における予備情報獲得を期待した。これまで利用されてこなかった新規な原子集団を活用し、高い反応性を獲得する。その予測もしくは必要な情報獲得を理論化学計算が担当する。これが本研究で目指すところである。

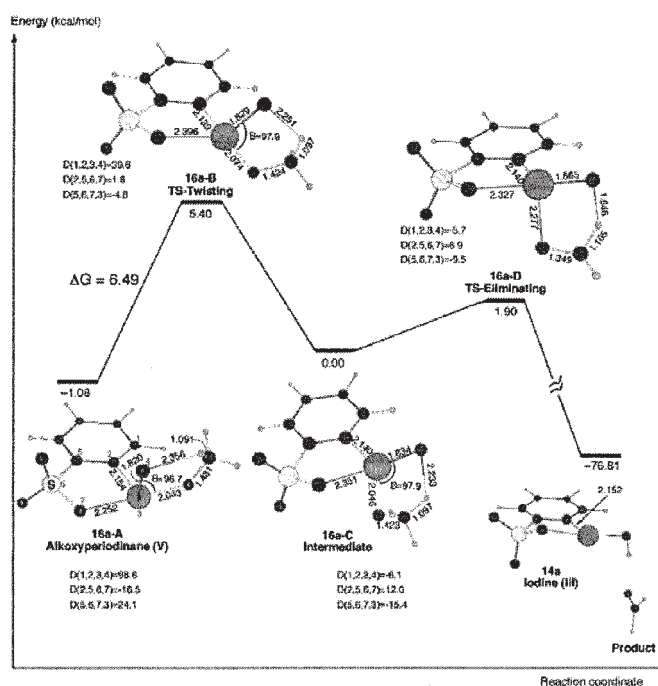
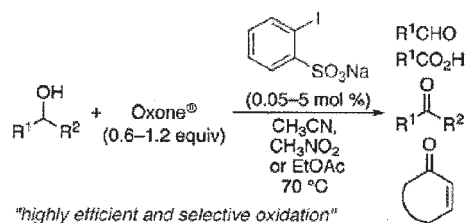
2 研究方法、計算方法

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、MP2 法での検討も行った。計算は主として、富士通 PRIMEQUEST 上で行った。

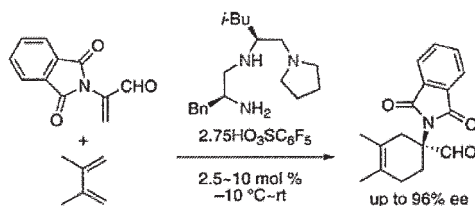
3 研究成果

超原子価ヨウ素化合物を触媒に用いるアルコールの酸化反応に関する検討

超原子価ヨウ素化合物を触媒に用いるアルコールの酸化反応の開発が、名古屋大学大学院・石原一彰研究室にて行われていた。一定の成果を得ていたが、「どのような要因が反応速度の向上に寄与しているのか」という基礎的事項に関しては、実験において見出せない状況であった。そのような反応開発の鍵となる情報は、その後の触媒開発の効率を左右する。本研究では、DFT 計算を用い、反応性に関する要因を探索した。比較検討した結果、触媒のヨウ素原子部分の **rotation** が反応性を最も大きく左右することが見出され、結合の組み替えは大きな要因とならないことが同時に確認された。触媒中のベンゼン環上の置換基が反応速度に関係することは、これまでの実験事実から言われていたが、ヨウ素原子の **rotation** に対しては影響しないことも、今回の検討において確認された。



光学活性有機触媒を用いた不斉 Diels-Alder 反応における検討



現在いくつかの研究室で、光学活性・酸-塩基複合型触媒の開発が行われている。上に示す反応は、反応触媒の反応促進能力および生成物の立体選択性は高いものである。しかし、反応機構や選択性獲得の要因に関する理解が十分ではなく、触媒の機能を説明する出来ない状態であった。反応開発者よりの依頼もあり、触媒に関する検討を行った。簡略化した触媒モデルをつくり、DFT 計算を用い、その安定性を比較・検討することにより、触媒の存在状態や選択性発現の可能性を考察した。

4 発表、出版実績または予定

- ★Joshua N. Payette, Matsujiro Akakura, Hisashi Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中
- ★Akira Sakakura, Rei Kondo, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中
- ★Muhammet Uyanik, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 251-262.
- ★Kazuaki Ishihara, Kazuhiko Nakano and Matsujiro Akakura *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2893-2896.
- ★Matsujiro Akakura, Masanori Kawasaki and Hisashi Yamamoto *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4245-4249.
- ★浅井, 赤倉, 波多野, 石原 日本化学会春季年会, 2009年3月船橋
- ★近藤, 坂倉, 赤倉, 石原 日本化学会春季年会, 2009年3月船橋
- ★UYANIK, 赤倉, 石原 日本化学会春季年会, 2009年3月船橋

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*、内田和之、岩田 潤一*、藤本義隆、合田義弘、高井健太郎、栗田貴弘、五十嵐真之、Abavare Eric

(東京大学工学系研究科)

* (筑波大学数理物質科学研究科)

1 研究目的、内容

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

2 研究方法、計算方法

本年度の当グループでの研究成果は密度汎関数理論によって得られている。全エネルギー・電子構造計算においては、原子核と殻電子は第一原理的に構成される擬ポテンシャルでシミュレートされ、価電子同士の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似 (LDA) ないしは局所スピン密度近似 (LSDA)、あるいは一般化 (スピン) 密度勾配近似 (GGA) で扱われている。密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式は、① 波動関数ならびに電子密度分布を平面波基底で展開するか、若しくは、② 実空間で離散メッシュを導入して微分を高次の差分で近似することによって解かれる。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

窒化物半導体の原子空孔が引き起こす強磁性の予測

GaN, InN, AlN などの窒化物半導体は直接ギャップ半導体として赤外から紫外までの波長領域をカバーする光デバイスの基幹材料であるが、近年スピントロニクス材料としても有望視されている。すなわち、磁性不純物原子をドーピングすることによって室温において磁化曲線にヒステリシスが現れ、強磁性発現を示している。しかしながら、巨大磁気モーメントの観測など、これまでの磁性半導体とは異なる振舞いを示している。今回、電子相関の効果積極的に取り入れた DFT+U (Gd の局在した $4f$ 電子状態での電子相関効果をオンサイト・エネルギー U で取り入れた) の手法により Gd ドープ GaN の電子状態を計算した。図 1

は GaN 中の Gd 原子と周囲の 2 つのカチオン空孔の系での状態密度である。カチオン空孔自身がスピン偏極し（空孔あたり 3 ボア磁子）それが Gd 原子と強磁性的に結合し、全体で 13 ボア磁子のスピンの偏極することが見出された。さらにカチオン空孔の数を増やしていくと、エネルギー的に最も安定な状態は、すべてのスピンの強磁性的に結合した状態であることが判明した。磁気モーメントはカチオン原子空孔の数に比例して増大しており、これが実験的に見出されている巨大磁気モーメントの原因であると考えられる。また、Gd が存在せず、カチオン空孔のみが存在する系でも同様の強磁性状態が出現することが見出され、半導体における全く新奇な強磁性相の出現が予測される。

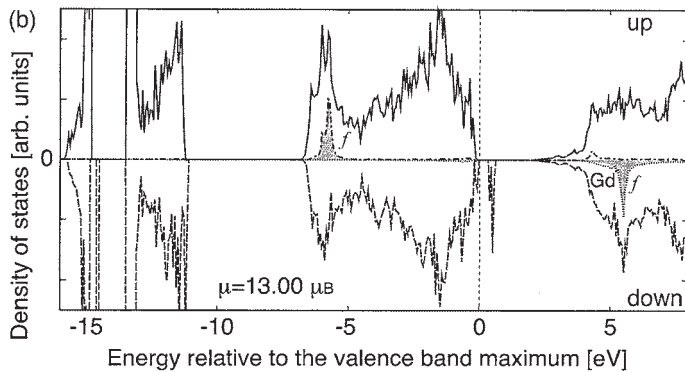


図 1 : DFT+U 計算による Gd+Ga 原子空孔での電子状態密度。上段が多数スピン、下段が少数スピンの状態密度であり、13.0 ボア磁子のスピン偏極が見出された。

炭素ナノチューブキャパシターでの量子効果

電子デバイスにおいて、キャパシタンスはコンダクタンスと並んで基本的な特性量である。微細化と高機能化の進む現状では、デバイス構造はナノメートルスケールであり、それは波動関数の広がりには匹敵するサイズとなっている。キャパシタンスにおける量子効果の解明が急務である。円筒状のチャンネル、ゲート構造は、電界効果トランジスターの究極構造と目されている。今回我々は、多層炭素ナノチューブからなる円筒構造に対するキャパシタンスを、密度汎関数理論によって求めた。ふたつの独立な量子効果が見出された。ひとつは波動関数の浸みだしによる有効電極間の減少に伴う、キャパシタンスの増大である。もうひとつは、1次元構造に特有な、電子状態密度における Van-Hove 特異性による、キャパシタンスの顕著なバイアス電圧依存性である。さらに図 2 のような三重炭素ナノチューブの最外側と最内側に電極をつないで電荷を注入すると、中に挟まれた炭素ナノチューブは誘電分極し、キャパシタンスの増大が見られた。この誘電分極から見積もった、ナノチューブ 1 本の誘電率は 1.88 となった。これは SiO₂ などの典型的ゲート絶縁膜の値と同程度である。

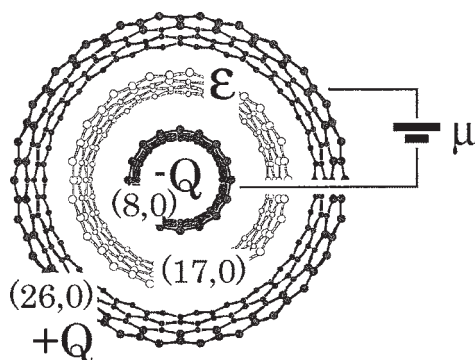


図 2 : 三重炭素ナノチューブ (8,0)@(17,0)@(26,0) の模式図。バイアス電圧 μ により、外側チューブに $+Q$ 、内側チューブに $-Q$ の電荷が蓄えられている状況を考える。電界効果トランジスターでの、チャンネルチューブと電極チューブ間に絶縁チューブが挿入されている構造に対応する。

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。我々は、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法計算が、1000 ノード規模の数テラフロップスマシン上で可能となっており、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。

この RSDFT により、水素で端を末端されたダイヤモンド構造 Si ナノドットのエネルギー・ギャップを計算した。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（HOKS-LUKS gap）を用いた場合の値と、イオン化エネルギーと電子親和力の差（ Δ_{SCF} ）を用いた場合とで、ギャップの値は系統的に異なること、その差は、ナノドットへの電荷の注入エネルギーに相当することがわかった。

RSDFT は超並列機以外のプラットフォーム上でも高いパフォーマンスを示しており、様々なマシンで 1,000 原子程度の系に対するいくつかの全エネルギー・電子構造計算が実行された。Ge/Si ヘテロ薄膜は歪による移動度の増加が実験的に見出され、ポストスケール時代の Si テクノロジーの起爆剤として期待されている。しかし、4%の格子不整合のために、平坦な薄膜を形成することは難しい。今回 RSDFT 計算により、界面で 5 員環 + 7 員環構造が形成され、これにより 90 度刃状転位芯が生じ平坦薄膜形成が可能になること、この薄膜エネルギーは、転位芯のない場合の薄膜よりも、ある程度の厚さになればエネルギー的に安定であることが判明した。また図 3 に示すように、この転位芯構造は STM 実験等で観測可能であることが予測された。

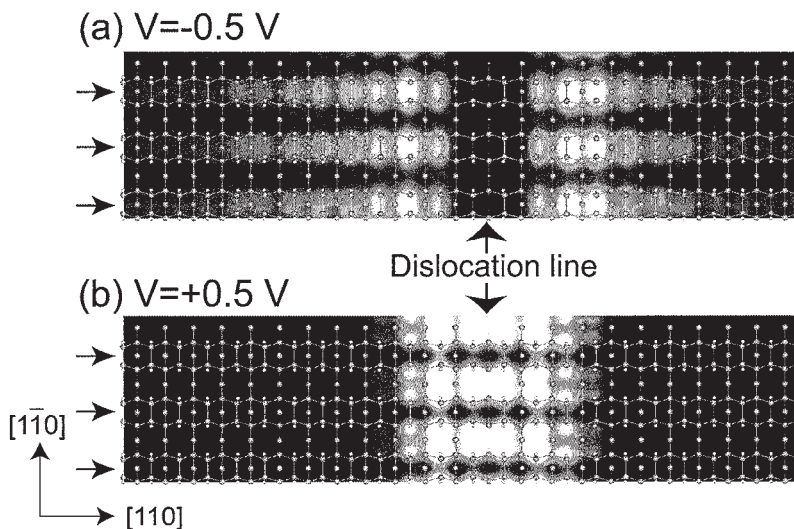


図 3：90 度刃状転位芯構造の STM 像の計算結果。バイアス電圧 V が負の場合が占有電子状態、正の場合が非占有電子状態の像を表す。転位芯上に原子層が存在するにもかかわらず、転位芯の位置は明瞭に観測され、像は顕著なバイアス電圧依存性を示している。

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 proton transfer mechanism through peptide groups in the H-pathway of the bovine cytochrome c oxidase*, Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics – Suppl. S 1777, S72 (2008)
- ★ (2) Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake, and A. Oshiyama: *A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium*, New Journal of Physics **10**, 083001 (2008).
- ★ (3) K. Uchida: (TRANSACTION): *Quantum Effects of Capacitance in Nano-Scale Devices*, ECS Transactions, **13**, 51 (2008).
- ★ (4) Y. Gohda and A. Oshiyama: *Intrinsic ferromagnetism due to cation vacancies in Gd-doped GaN: First-principles calculations*, Phys. Rev. B **78**, 161201 (R) (2008).
- ★ (5) K. Takai, K. Shiraishi and A. Oshiyama: *Generation of Acceptor Levels in Ge by the Uniaxial Strain - A Theoretical Approach -*, ECS Trans. **16**, 261-266 (2008)
- (6) K. Kamiya, Y. Shigeta, A. Oshiyama: *Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase*, AIP conference proceedings “Theory and Application of Computational Chemistry”, **1102**, 257 (2009).
- ★ (7) K. Kamiya, S. Yamamoto, K. Shiraishi and A. Oshiyama: *Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons*, J. Phys. Chem. B **113**, 6886-6872 (2009).
- ★ (8) T. Obata, J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama: *First-Principle Study on In-related Nitride Semiconductors*, *J. Cryst. Growth*. in press (2009).
- ★ (9) K. Uchida and A. Oshiyama: *Electronic-Structure Calculations for Carbonnanotube Capacitor with a Dielectric Medium*, Phys. Rev. B in press (2009).

招待講演

- ★ (1) A. Oshiyama: *Large-scale Density-Functional Calculations using Real-Space Parallel-Computation Technique*, 1st Int Conf of The Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience (June 3 - 7, 2008, Tokyo)
- ★ (2) Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake, and A. Oshiyama: *Structural and electronic properties of new crystalline phase of Si and Ge*, International Conference on Quantum Simulations and Design, (2008/6/2, Tokyo)
- ★ (3) A. Oshiyama: *Cation Vacancies in Nitride Semiconductors: A Possibility of Intrinsic Ferromagnetism*, JST-DFG Workshop on Nanoelectronics, (January 21-23, 2009, Kyoto).
- ★ (4) A. Oshiyama, *Real-Space Density-Functional-Theory Scheme and its Application to Large Systems*, Supercomputing in Solid State Physics, (February 16 -19, 2009, Kashiwa, Chiba)
- ★ (5) 押山淳, “ナノ構造体の面白さ - 電子論による機能探索” 第56会応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ポストスケール時代をデバイス・物性物理から斬る - これが半導体デバイスの未来像だ-」(2009年3月、筑波大学)

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、河合 信之輔、清 一人
(北海道大学電子科学研究所分子生命数理分野)

1. 研究目的、内容

本研究課題では、化学反応や生体高分子系における構造転移などの状態変化における選択性と統計性を基礎・応用の両軸から解明することを目的とする。基礎研究では、統計性を予め仮定しない視座に立ち、すべての反応する軌道が必ず辿らなければならない反応経路とそれに直交する真の遷移状態に基づき、その相空間上の反応経路の大域的構造や熱揺らぎ環境下において頑健に生起する化学反応を規定する新しい凝縮系化学反応論を開発する；応用研究では、計算機実験および1分子時系列情報から「分子機能と水のダイナミクスの関係」、「構造多型性、折れ畳み経路の多重性とダイナミクスの記憶の関係」を解明するための汎用なダイナミクス解析基盤を構築する。昨年度は特に

- [1] 強い高次元カオス領域におけるエネルギー移動を支配する擬不変多様体の抽出方法の開発
- [2] 安定/不安定多様体の折り畳みおよびそれによる分子動力学の理解
- [3] 高次元相空間遷移状態の分岐現象
- [4] DNA周囲の水の動態場解析
- [5] Langevin熱浴下における化学反応の決定性
- [6] 1分子時系列情報から多次元自由エネルギー地形を抽出する解析理論の開発
- [7] 局所平衡および詳細つり合いを前提としない状態遷移ネットワークを時系列データから検出する解析手法の開発

を実施した。ここでは主として[2]に関する研究成果を報告する。

2. 研究方法

化学反応やタンパク質などの構造転移における選択性の起源を理解するためには、統計性を予め前提としない（すなわち、化学反応＝確率過程と捉えない）動力学的な枠組みが必要となる。近年、我々を含めた日米英仏の研究グループが、リー正準変換摂動理論（Van Vleck 摂動論の古典版に相当）などの計算手法を適用して、再交差を与えない厳密な遷移状態やすべての反応性軌道が必ず通らなければならない動的反応経路が頑健に相空間上に存在し得ることが明らかとなった。中心的な役割を担う法双曲不変多様体[1]は“相空間上の高次元サドル”に相当し、そこから伸びる安定多様体はその法双曲不変多様体に無限時間かけて漸近する軌道の束、不安定多様体とは時間を逆送りにしたときに同じくその法双曲不変多様体に無限時間かけて漸近する軌道の束である。動的反応経路とは法双曲不変多様体から伸びる安定/不安定不変多様体によって囲まれたチューブ状の経路として定義される。動的反応経路の境界を構成する安定多様体/不安定多様体は、法双曲不変多様体から離れるにつれて、複雑に折り畳まれるとともに、両多様体は無限回交差を繰り返すことが知られている。安定/不安定多様体の概念は、その長い研究の歴史にもかかわらず3自由度系以上の多自由度の系に於いては、安定/不安定性の性質はほとんどわかっていない。安定多様体/不安定多様体の折り畳みと交差現象の全体像を解明することができればポテンシャル井戸領域における系がどのように時間発展するのか？ないしは初期条件の情報を失う力学条件（局所平衡の成立条件）の全容を解明することができる。我々は特異点理論に着目し、安定/不安定多様体の折り畳みパターンを調べ、その折り畳みパターンがもとの分子の動力学のどのような性質を反映するのか？を考察した。例えば、特異点理論によれば安定/不安定多様体の次元があがると、それらの可能な折り畳みパターンが増えることが予想される。たとえば、2自由度系ではポワンカレ面上の安定/不安定多様体の次元は1次元でありその可能な折り畳み

パターンは fold とよばれる折り畳みパターンだけが可能なのに対し、3 自由度系では fold とさらに cusp と swallowtail とよばれる 3 種類の折り畳みパターンが可能となる。

3. 研究成果

以下の Hamiltonian によって記述されるヘリウムとヨウ素分子の 3 原子からなる系を考える。

$$H = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\gamma^2}{2} \left(\frac{1}{mR^2 + \mu r^2} \right) + V(R, r, \gamma)$$

(R, r, γ) は次の図 1 に示す系の座標であり、 (p_R, p_r, p_γ) はそれらと共役な運動量を表している。この系に於いて、図 1 の左に示すヘリウム原子がヨウ素分子に衝突して解離していくという

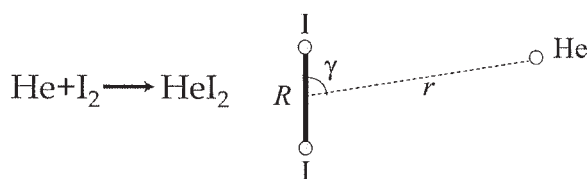


図 1: 系の説明 (各座標の意味)

プロセスに着目する。この反応において反応障壁となるサドルは、内部角運動量 p_γ がもたらす遠心力とヘリウム原子とヨウ素分子の引力が釣り合う位置に存在する。そのサドル上では (R, γ) 方向に安定であり、 r 方向に少しでもずれると解離または衝突に向かうことから r 方向には不安定である。以上のような一つの方法に不安定であり他

の方法に安定であるようなサドルの近傍には法双曲不変多様体が存在することを示すことができる。その法双曲不変多様体は $(R, \gamma, p_R, p_\gamma)$ の 4 つの座標で座標取りすることができることから 4 次元であることが分かる。法双曲不変多様体から r 方向およびそれと共役な運動量 p_r の方向にのびる安定/不安定多様体は、4 次元に伸びる方向 1 次元を加えた 5 次元の多様体である。この 5 次元の多様体を直接可視化することは困難であるので、まず、 (R, p_R) の自由度に関してポワソナカレ面をとる ($R = 0, p_R > 0$)。ポワソナカレ面をとるという操作によって一般に次元は 2 だけさがるので、ポワソナカレ面上では先の安定/不安定多様体の次元は $5 - 2 = 3$ 次元となる。次に、このポワソナカレ面上に於いて 3 次元の安定/不安定多様体の折り畳みパターンを、この 3 次元の多様体を (r, γ, p_γ) の空間に射影することによってできる特異点を可視化することで観測する。

この系は、おおまかにヘリウム原子がヨウ素分子に接近して、衝突して解離するという動力学を示すので、ヘリウム原子とヨウ素分子の距離 r がこの化学反応を記述する上でのよい反応座標となっていると考えることができるであろう。この自由度が他の自由度がカップルすることなく単

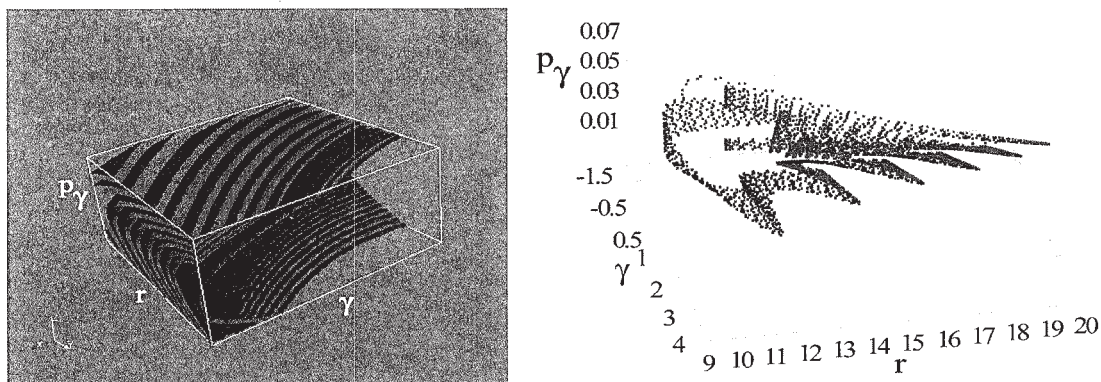


図 2: 後者のタイプの軌道周りの折り畳みパターン 右図: 初期条件の空間でみた 3 次元多様体の折り畳みパターン (赤: 不安定多様体を 3 次元空間に射影したときにできる特異点の集合、青: 安定多様体との交差する点の集合 (intersection manifold)) 左図: 不安定多様体の 2 次元切断面をポワソナカレ面で時間発展させたときの折り畳みの様子 (赤: ポワソナカレ写像で初期の三次元体積が裏返らない領域、緑: ポワソナカレ写像で三次元体積が裏返る領域)

にヘリウム原子とヨウ素分子が衝突して離れていく場合と、 r の自由度と他の自由度がカップルすることでヘリウム原子とヨウ素分子が長時間相互作用した後に解離をしていく、という二つの反応パターンがおおまかに存在することが分かった。両者のパターンを示す初期条件近傍の不安定多様体がどのように折りたたまれるのかを観測したところ、前者の場合には、1次元的な折り畳みパターンを示すが、後者の場合には複雑な多次元的な折り畳みパターンを示すことが分かった。両者の場合の典型的な折り畳みパターンの図2、3を示す。

図2の右の図を見ると、不安定多様体がきれいにほぼ1次元的に折りたたまれていることが分かる。その折り畳みの方向もほぼ r の方向に折りたたまれており、この反応プロセスが、大まかに反応座標 r と他の自由度からの摂動という形で記述されることが分かる。対応する左の図を見ても、射影特異点と安定多様体との交差する点とがきれいに交互に並んでいることが分かる。この射影特異点は、1次元写像の折り畳みパターンでみられる fold と呼ばれるタイプの特異点である。以上の事柄は、ポワンカレ以来古くから知られている耳たぶ描像が持っている特徴であるとともに、この場合においては距離 r がよい反応座標となっていることを意味する。

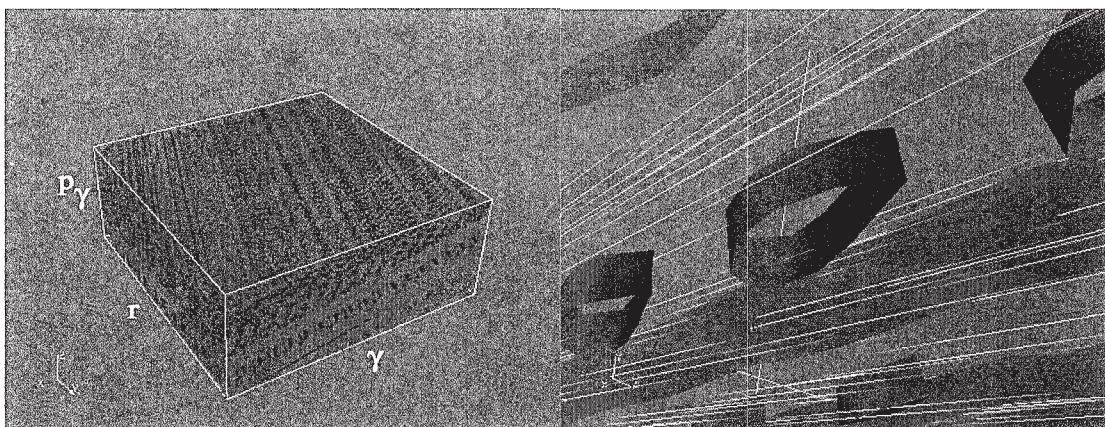


図3：前者のタイプの軌道周りの折り畳みパターン 右図：不安定多様体の射影特異点の集合を赤で示す。安定多様体との交差は複雑で有意義な情報を与えないので、ここでは割愛する。左図：右の図のある一部分を拡大した図。線で微分行列のゼロ固有ベクトルの方向を示す。この方向と赤で示した射影特異点がなす面が接する（たとえば白で囲われた領域）場所に多次元的な折り畳みパターンの一つである cusp が存在するということが証明できる。

ところが、 r の自由度と他の自由度とが強く結合することによりヘリウム原子がヨウ素分子の近辺にとどまる軌道近辺では、不安定多様体の折り畳みパターンは本質的に多次元的な様相を呈する。その折り畳みの様子を図3に示す。例えば、3次元の一般曲面の折り畳みパターンは特異点理論からは、1次元的な fold、2次元以上で生じる cusp および3次元の一般曲面で初めて生じる swallowtail という3種類に分類される。ところで cusp がどのように生成されるかは一通りではないが、一つのでき方として、不安定多様体が4つ折りにされ、少し摂動を加えられると4つ折りの点は二つの cusp 特異点に分裂するというパターンがありうる[2]。しかし、それが唯一の生成パターンではなく自由度間にいかなる相互作用があれば、どのように折りたたむのかに関してはまだよく分かっていない。ただ、反応座標と他の自由度との間の相互作用が摂動として扱いうる場合には、fold しか生じないことを示すことができる。そのため、少なくとも、cusp の存在が反応座標方向と他の自由度との強い相互作用によってもたらされていることは確かである。これらの関係をより明確に調べることで、および、より多自由度で多チャンネルな系の反応機構を安定/不安定多様体の折り畳みを通してどのように理解するのか

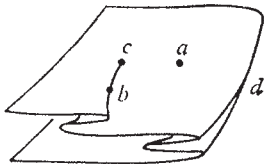


Fig. 1

図4：2次元面の折り畳みの様子（点bが1次元的な fold 特異点、点cが cusp に相当する[3]）

を今後解析する予定である。

- [1] Fenichel, N., Persistence and smoothness of invariant manifolds for flows. *Indiana Univ. Math. J.* **21**, 193-225 (1971).
- [2] M. Toda, Crisis in Chaotic Scattering of a Highly Excited van der Waals Complex, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670 (1995).
- [3] J. Callahan, Singularities and Plane Map, *The American Mathematical Monthly*, vol. 81, pp. 211-240 (1974).

4 発表、出版実績または予定

発表実績(2008)

- ★[1] Hiroshi Teramoto, "Several properties of entanglement and intersection between stable and unstable manifold emanating from normally hyperbolic invariant manifold" *Kyoto Dynamics Days 7 "Hamiltonian Systems and Related Topics"*, Kyoto, June 26- June 28 2008
- [2] Tamiki Komatsuzaki, Extracting Multiscale Complex Network of Protein Fluctuation from Single-Molecule Time Series, Telluride Summer Workshop "Characterizing Landscapes: From Biomolecules to Cellular Networks" July 6-12, 2008 (invited)
- ★[3] Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki, "Toward Understanding of Dynamical Origin of Mode-Selectivity in Complex Systems" *The 2nd International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, Aug 4 -6, 2008 (Okazaki, IMS)
- ★[4] S. Kawai and T. Komatsuzaki, "Reaction dynamics in condensed phase - Determinacy of the reaction in a noisy environment-" *STEREODYNAMICS 2008*, Oct. 13-18, 2008 (China)
- ★[5] S. Kawai, C.-B. Li, T. Komatsuzaki, T. Yamashita, Y. Fujimura, M. Toda, "Dimension reduction for the analyses of reaction dynamics of $O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$ " *STEREODYNAMICS 2008*, Oct. 13-18, 2008 (China) (hot topic talk)
- ★[6] Hiroshi Teramoto, "Folding patterns of stable/unstable manifolds in multi-dimensional systems" *Workshop on Interfacial dynamics on the boundaries of physics, chemistry, biology and mathematics*, Nov. 20, 2008(Hokkaido)(invited)
- [7] Tamiki Komatsuzaki "Multiscale Complex Network and Effective Free Energy Landscape Extracted from Single-Molecule Time Series" *Symposium on Linking single molecule spectroscopy and energy landscape perspectives at 46th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan*, Dec 3 -5, 2008(Fukuoka)
- [8] Tamiki Komatsuzaki "Exploring remnants of invariants buried in a deep potential well in chemical reactions" *Focus Session: The Transition State in Physics, Chemistry, and Astrophysics*, APS Meeting, (Pittsburgh, Pennsylvania) March 16-20, 2009 (invited)

他多数

出版実績(2008)

- [1] Chun Biu Li, Mikito Toda, and Tamiki Komatsuzaki 『Bifurcation of no-return transition states in many-body chemical reactions』 *Journal of Chemical Physics* **130**, 124116 (2009)

★[2] Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki 『Exploring Remnant of Invariants Buried in a Deep Potential Well in Chemical Reactions』 *Journal of Chemical Physics* **129**, 094302 (2008)

★[3] Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki 『Probing Remnants of Invariants to Mediate Energy Exchange in Highly-Chaotic Many-dimensional Systems』 *Physical Review E* **78**, 017202 (2008)

出版予定

★[1] Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki, 『A dynamic pathway to mediate reactions buried in thermal fluctuation』 submitted to *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*

[2] Chun Biu Li, Haw Yang, and Tamiki Komatsuzaki 『A New Quantification of Local Transition Heterogeneity of Multiscale Complex Networks Reconstructed from Single-Molecule Time Series』 submitted to *J. Phys. Chem. B*.

★[3] Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki, 『How does a choice of Markov partition affect the resultant symbolic dynamics?』 to be submitted for publication.

[4] Yasuhiro Matsunaga, Chun Biu Li, and Tamiki Komatsuzaki 『Collectivity at Different Space and Time Scales in Multiscale Protein Dynamics』 to be submitted for publication.

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、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

各構造はメタノールの溶媒和効果を 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の溶媒和下で TD-DFT の計算を実施する。半導体の一部を取り込んだ色素増感太陽電池のモデル系では真空中で構造最適化し、その構造においてメタノールの溶媒和下で TD-DFT の計算を実施する。計算は Gaussian03 を用いた。

3 研究成果

本年度はクロロフィル誘導体を基本とする色素を対象としたので、その中から 2 例について報告する。

(3.1) 図 1 に示す Chlorin-1 並びに Chlorin-2 の励起スペクトルは基本的に 4 軌道 (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1) で構成されるが、Chlorin-2 の場合、主要配置として LUMO+2 が参加することが確認された。

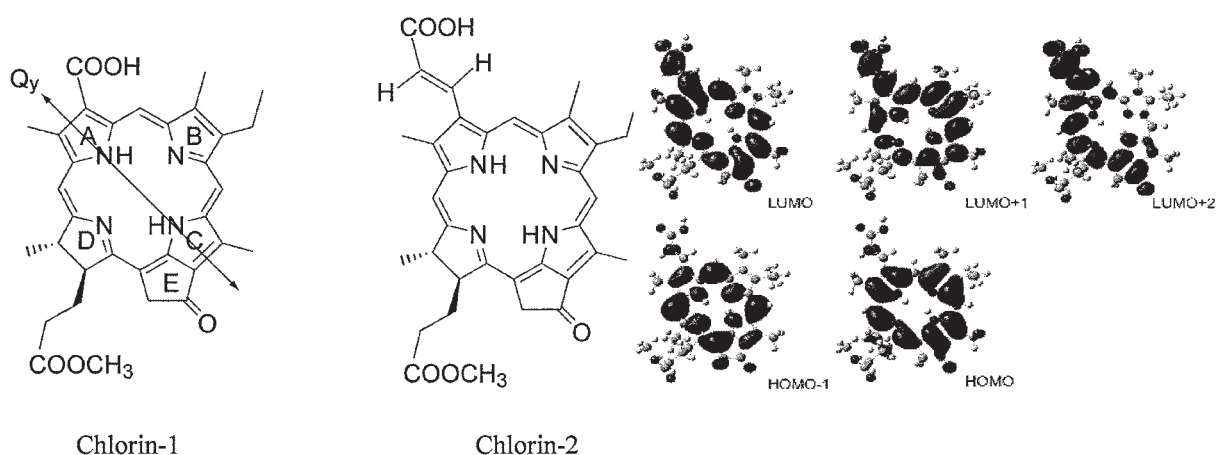
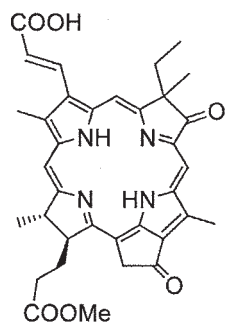


図 1

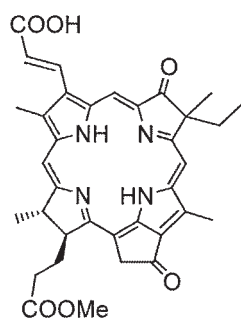
図 2 Chlorin-2 の Kohn-Sham 軌道

LUMO+2 は図 2 に示した様に、電荷分布から、色素増感太陽電池の性能向上に寄与することが期待される。実際、Chlorin-2 を用いた電池は 6.5% を示し、これはクロロフィル誘導体を基本とする色素を用いた電池として、現在の最高性能である。

(3.2)図3に示す BChlorin-1 (電池性能 6.2%)と BChlorin-2 (電池性能 3.9%)を取り上げ議論した。色素単体の計算結果はほぼ同じであった。そこで、半導体の一部として(TiO_2)を取り込み、半導体の残りを Na 原子でモデル化した系を取り上げた。後者の計算において、効率の優れた BChlorin-1 を用いたモデル系では BChlorin-2 の場合に見られない LUMO+2 の寄与が確認され、前項の議論と同様、この軌道の電池性能向上への寄与が示唆された。



BChlorin-1



BChlorin-2

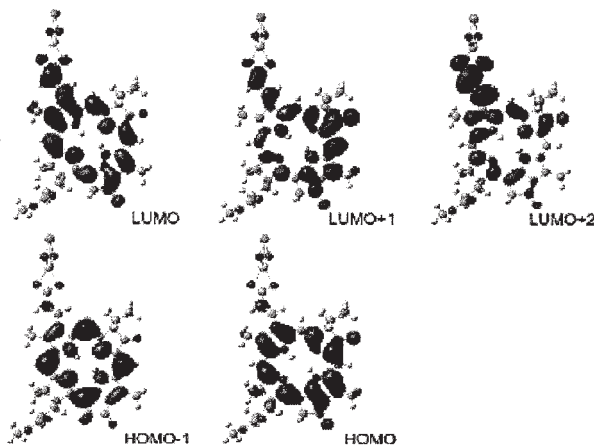


図4 BChlorin-1-(TiO_2)-Na の Kohn-Sham 軌道

図3

この系では電解質に TBP(tetrabutylammonium)を添加した場合に、電池性能が BChlorin-1 (1.6%)と BChlorin-2 (0.1%)と著しく減少することが確認されている。この機構は図5に整理したように、色素から電子を注入する下限として HOMO と TD-DFT の第1根の和で定義される MFL (Molecular Fermi Level) と TiO_2 の CBE (Conduction Band Edge) のエネルギーレベルが近くにあり、TBP の添加により CBE が上がり、色素から半導体への電子注入を困難にしたものと理解される。

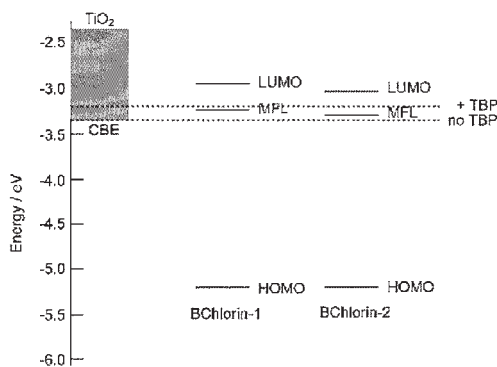


図5 TiO_2 の CBE エネルギーレベルへの TBP 添加効果

4 発表、出版実績または予定

(1) 北尾、「電子理論による色素の吸収スペクトルと遷移成分解析」(「有機薄膜太陽電池の最新技術II」上原・吉川監修(シーエムシー出版)第2章第5節)(2009年1月発行)。

(2★) X-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, and S. Sasaki, Chem. Commun., 2009, 1523-1525.

(3★) X-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, and S. Sasaki, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 7954-7961.

(4★) X-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, Y. Wada, S. Sasaki, H. Tamiaki, and Y. Koyama, Light-Harvesting Processes 2009 (March 2009) Kloster Banz, Germany.

(5★) 王、北尾、細野、周、民秋、佐々木、電気化学第76回大会、(2009年3月)(京都)。

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, 高橋彩佳, 藤田惇子 (奈良女大理)

1 研究目的, 内容

リン酸化ペプチドのマトリックス支援レーザー脱離イオン化衝突誘起解離質量スペクトル (MALDI-CID-MS) には, いくつかの中性種の脱離が観測される。その中でも, リン酸基の脱離機構は, リン酸化されたアミノ酸残基によって異なる。リン酸化部位がセリン(Ser), トレオニンのマススペクトルでは H_3PO_4 脱離や HPO_3 脱離が観測されているが, チロシンでは HPO_3 脱離のみが観測される。

本研究では, リン酸化セリン(pSer)を含むペプチドの CID-MS/MS スペクトルにおける HPO_3 と H_3PO_4 脱離の反応機構について, *ab initio* 密度汎関数法を用いて量子化学的に検討した。

2 研究方法, 計算方法

MALDI-CID-MS/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。リン酸化セリンを含む最も簡単なペプチドモデル化合物として $[\text{CH}_3\text{-CO-pSer-NH-CH}_3\text{+H}]^+$ を用い, プロトン付加分子生成の安定性と HPO_3 脱離および H_3PO_4 脱離のエネルギー障壁の計算を行った。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面を B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) レベルで計算した。

3 研究成果

3-1. プロトン付加分子の生成

中性分子 $\text{CH}_3\text{-CO-pSer-NH-CH}_3$ のプロトン付加が可能な部位 5 か所についてそれぞれ $[\text{CH}_3\text{-CO-pSer-NH-CH}_3\text{+H}]^+$ 分子をモデルし, 安定構造のエネルギーを比較した。エネルギー最安定の構造のプロトン付加部位は Ac 基の CO であったので, これを HPO_3 脱離反応の反応系とした。次に安定な構造のプロトン付加部位はリン酸基の PO であり, これは結合開裂により H_3PO_4 脱離が予想されるので H_3PO_4 脱離の反応系に用いることにした。

3-2. HPO_3 脱離反応

Fig.1 に HPO_3 脱離反応過程における PES を示した。ⓐ, ⓑ, TS, Ⓒ はそれぞれ反応系, 遷移状態, 中間体, 生成系を示す。横軸は反応座標 θ および R (Fig. 1 右図参照), 縦軸は反応系のエネルギーに対する相対値を示す。これより, $[\text{CH}_3\text{-C(OH}^+\text{)-pSer-NH-CH}_3]$ からの HPO_3 脱離は, エネルギー障壁 $199.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ の水素移動の後, リン酸基の P 原子と Ser の O 原子との間の結合が開裂することがとわかった。このときのエネルギー障壁は 93.9 kJ mol^{-1} であった。

3-3. H₃PO₄ 脱離反応

リン酸化セリンから H₃PO₄(98Da)が脱離する反応では、H₃PO₄脱離の協奏機構と HPO₃と H₂O 脱離の逐次機構の2つがあることが考えられた。

[CH₃-CO-(pSer+H⁺)-NH-CH₃] からの H₃PO₄ 脱離の協奏反応において、pSer の C_β-O 結合開裂により起こると仮定し、結合距離とエネルギー変化およびその構造の変化から、driving force はプロトン付加部位の移動と考えられた。H₃PO₄ 脱離後の生成系におけるプロトン付加部位は Ac 基の CO で、[CH₃-C(OH⁺)-dehydroAla-NH-CH₃]になった。このことから、C_αに結合している H の水素移動とその後の C_β-O 結合開裂を仮定し、PES を計算すると水素移動のエネルギー障壁は 116.0 kJ mol⁻¹であった。

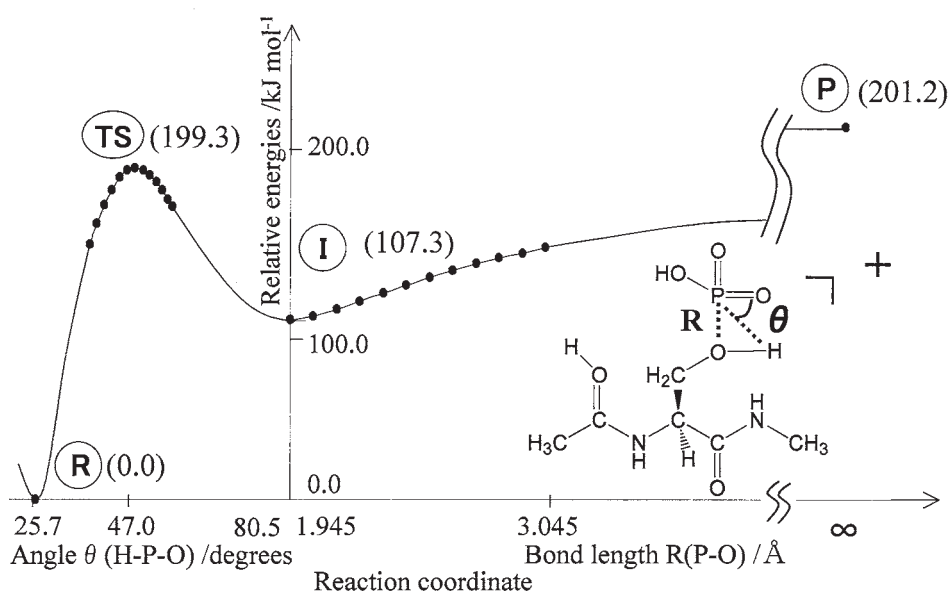


Figure 1. Potential energy surface for HPO₃ loss from [CH₃-C(OH⁺)-pSer-NH-CH₃] calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) level.

4 発表, 出版実績

★Y. Inaba, T. Takeuchi et al., *Carbohydrate Res.*, **344**, 613-626 (2009).

A. Naka, T. Takeuchi et al., *J. Organomet. Chem.*, **694**, 346-352 (2009).

★高橋, 梶原, 竹内, 第 56 回質量分析総合討論会, 大阪, 2009 年 5 月.

★竹内, 第 56 回質量分析総合討論会, 大阪, 2009 年 5 月.

田中, 木村, 長谷川, 藤田, 金子, 鈴木, 岩口, 木内, 岩松, , 第 56 回質量分析総合討論会, 大阪, 2009 年 5 月.

★高橋, 梶原, 竹内, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋 (千葉), 2009 年 3 月.

阿部, 児玉, 竹内, 本城, 木内, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋 (千葉), 2009 年 3 月.

竹内他, 第 32 回日本質量分析学会 TMS 研究部会講演会, 大阪, 2009 年 12 月.

竹内他, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 134 回研究会, 奈良, 2009 年 12 月.

★竹内, 第 55 回有機金属化学討論会, 大阪, 2008 年 9 月.

★T. Takeuchi, J.Fujita, M.Tajiri, Y.Wada, 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Denver, June, 2008.

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

本研究では、ベンゼン誘導体における低振動数モードのラマン強度と、アミノ酸のペニンギイオン化ダイナミクスについて量子化学計算を行った。チオアニソール(TA)では、 α 位の硫黄原子からメチル基が分子内回転するときに π 軌道と非結合性軌道(n_s 軌道)の相互作用が変化する。置換基が面外方向に存在する垂直構造では、低振動数モードが大きなラマン強度を示すことが知られているが、軌道間相互作用に関する研究は行われてこなかった。本研究では、4位を置換基 X [$X = -NO_2(1), -CN(2), -H(3), -CH_3(4), -NH_2(5)$]で置換した分子($C_6H_5SCH_3$, 4-XTA)について理論計算を行った。その結果、軌道間相互作用とラマン強度に対する寄与を自然結合軌道(NBO)を用いて定量化することができた。さらに、励起状態からの共鳴効果の寄与を見積もるために時間依存密度汎関数理論(TDDFT)計算を行い、分極率近似と摂動式に基づきラマン強度を考察した。

最も単純なアミノ酸であるグリシン分子でも、分子内回転が電子構造に大きな変化を及ぼす。特に、グリシンでは分子内水素結合と単結合の反発相互作用が競争的に働くため、回転異性体のエネルギー計算がベンチマークとなってきた。また、約 10 eV 以上のイオン化エネルギーを持つ分子軌道の変化を実験から求めた例は限られていた。そこで、He(I)光電子分光($h\nu + M \rightarrow M^+ + e^-$)とペニンギイオン化電子分光($A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$)の実測を行い、それ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

すべての計算は Gaussian 03 プログラムを用い、TA の平面構造と垂直構造のエネルギー差 $[\Delta E = E(p) - E(v)]$ の計算では B3LYP, MP2, MP3, MP4, CCSD(T)の方法で 6-31++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ 基底を用いた。ラマン強度と基準振動計算は B3LYP/6-31++G(d,p)、第一イオン化エネルギー(IE)の計算には OVGf/6-31++G(d,p)を用いた。グリシン分子と $He^*(2^3S)$ との相互作用は、励起状態の計算の困難を避けるため、 He^* との類似性が知られている Li 原子で代用し、各々の異性体の近傍数 100 点の格子点で MP2 法でエネルギー計算し、counterpoise 法で基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)を補正した。

3 研究成果

3.1 置換ベンゼンの低振動数ラマン強度と σ - π 相互作用

チオアニソール置換体 4-XTA の分子内回転障壁の大きさ ΔE は、置換基の電子供与性に対して直線的に変化することが分かった(図 1)。ここで、電子供与性は第一イオン化エネルギー(IE)で見積もられ、電子供与性を示す経験的なパラメーターであるハメット定数 σ_p も IE に対して直線関係を与えることが分かった。分子内回転における電子状態変化を NBO を用いて軌道間相互作用エネルギーから定量的にみると、平面構造の HOMO に相当する n_s 面外軌道が ΔE を決定付けていることを示すことができた[1,2]。TA の分子内回転障壁は計算レベルに依存し、垂直構造と平面構造の安定性が逆転する現象がこれまで報告されていたが、系統的なエネルギー計算により平面構造が安定であることを決定することができた。

低振動数モードのラマン強度は、垂直構造でのみ非常に強くなることをこれまでに報告してきた。本研究では強いラマン強度を 4-XTA の系列でも示すことができた。特に、 NH_2 , CH_3 置換体は垂直構造が最安定

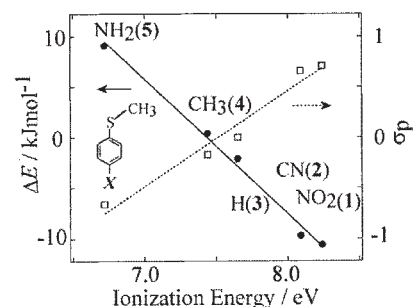


図 1. 4-XTA のエネルギー差 ΔE と Hammett 定数 σ_p に対する IE の関係

であることを実験と計算の両面から実証することができた。共鳴ラマン効果の影響を TDDFT による励起状態計算と実験によって調べたところ、対象としている面外変角振動とねじれ振動にはほとんど現れないことが分かった。したがって、垂直構造に見られる強いラマン強度は、大振幅振動によって増強された軌道間相互作用効果が大きいと言えるが、上記の n_s 軌道はほとんど寄与していないことが分かった[3]。

3.2 アミノ酸のペニングイオン化電子スペクトル

アミノ酸のペニングイオン化電子スペクトルを、平成 20 年度に PAH で確立された方法[3,4]で研究した。図 2 に示すように、グリシンには回転異性体が存在し、エネルギー差が非常に近接している。最も安定な構造は、分子内に水素結合を 2 つ持っていることに相当する **Ip** であることが示された。同様に OH 基の非結合性軌道(n_{OH})で水素結合している異性体 **IIIp** は、 NH_2 基の非結合性軌道(n_N)で水素結合している **IIp** よりかなり不安定であることから、グリシンにおける分子内水素結合の強さは $O > N > OH$ の系列に従うと言える。

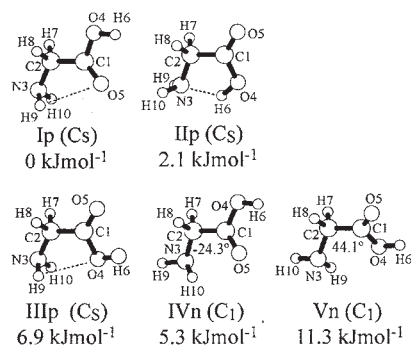


図 2. グリシンの回転異性体とエネルギー差。

図 3 には本研究で測定されたペニング電子スペクトルを計算結果と共に示す。実測スペクトルは、各々の異性体単独の計算スペクトルでは良好に再現されず、これらの異性体が混合していると仮定すると (I+II+III+IV)、より良く再現されることが分かった。ここで、ペニング電子スペクトルの断面積は、分子のファン・デル・ワールス面の外の領域に存在する電子密度(EED)に比例するとした[5]。低電子エネルギー領域が実測で強く計算されているのは、実験的な理由と推定される。

3.3 アミノ酸の相互作用ポテンシャル：外形特性

図 4 に、計算されたグリシンと Li 原子との間に働く相互作用ポテンシャルを示す。図で点線で表されている引力的な領域は、N 原子、カルボニル O 原子、水酸基 O 原子の順で深いことが分かった。これは水素結合相互作用の定性的傾向と異なる。これらの相互作用ポテンシャルは、衝突反応であるペニングイオン化反応に影響を与えることが知られている。実測されたペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)の傾向と、放出電子の運動エネルギーのシフトは、計算された相互作用ポテンシャルで定性的に説明されることが分かった。計算で得られた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説明するのに役立つ[6]。

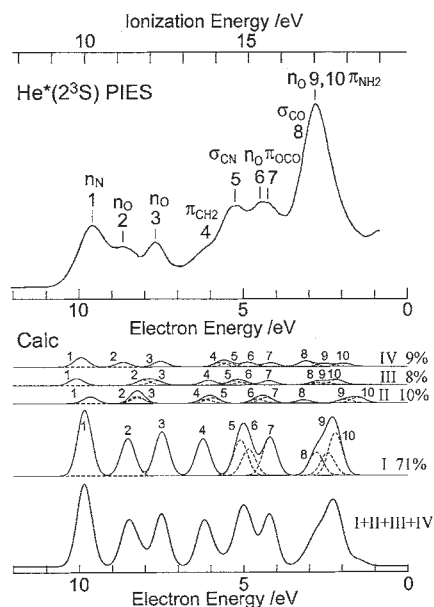


図 3. グリシンの(a) 紫外光電子スペクトル(UPS)と(b)実験ペニング電子スペクトル(PIES)、および(c)理論計算。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 岡崎、山北、大野、第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年、1P124.
- ★[2] Y. Yamakita, T. Okazaki, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A 112, 12220 (2008).
- ★[3] 岡崎、山北、大野、日本化学会第 89 春季年会、東京、2009 年、3A4-09. (予定)
- ★[4] 山北、大野、第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年、4C09.
- ★[5] Y. Yamakita, M. Yamauchi, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 130, 024306 (2009).
- ★[6] Y. Yamakita and K. Ohno, submitted.

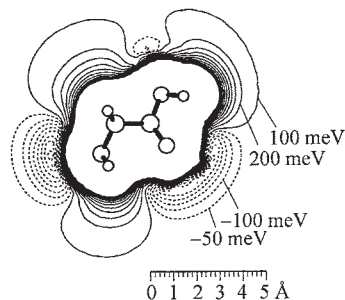


図 4. グリシンと Li 原子の相互作用ポテンシャル。

分子動力学計算を用いた蛋白質-RNA 複合体の induced-fit 機構の研究 -結合界面における分子間相互作用のエネルギー的解析-

Molecular dynamics study of induced-fit mechanism of protein-RNA complex

-Energetic analysis of inter-molecular interaction on the binding interface-

○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要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、アミノ酸と水素結合を形成している。本研究では塩基ごとの複合体安定化への寄与を定量的に調べるために計算機シミュレーションを行った。Puf ドメイン-RNA 複合体の分子動力学計算を行い、分子運動のトラジェクトリーから特異的結合に重要であるとされる Puf ドメイン-RNA 間の水素結合形成の頻度を解析した。また各アミノ酸、塩基の結合自由エネルギーのエンタルピー項への寄与を計算し、定量的に比較した。解析の結果、結合配列中の塩基の複合体の安定化への寄与は一律ではないこと、Puf ドメインでは RNA 結合界面付近のアミノ酸残基が特に安定化に関与することを明らかにした。

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 7.5 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 atm)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

Puf ドメイン-RNA 複合体形成における個々の塩基の安定化への寄与と、Puf ドメインの複合体安定化への寄与を調べるために、MD 計算を行い分子運動トラジェクトリーからアミノ酸残基-塩基間の水素結合形成頻度の解析および複合体形成によるエンタルピー変化を計算した。エンタルピー差を各アミノ酸残基、塩基からの寄与に分解し、結合配列中の塩基について複合体の安定化への寄与が一様ではないこと、および Puf ドメインでは結合界面の残基が主に安定化に寄与しており、更にその近傍にある残基も安定化に寄与していることを明らかにした。更に、構造解析とエンタルピー差の比較からアミノ酸残基-塩基間の水素結合数から予想される塩基の安定性とエンタルピー差が示す安定化の度合いが一致しないことがわかった。このことはアミノ酸残基-塩基間の水素結合だけでなくスタッキングも複合体の安定化に寄与するという、実験から得られた知見を支持している。

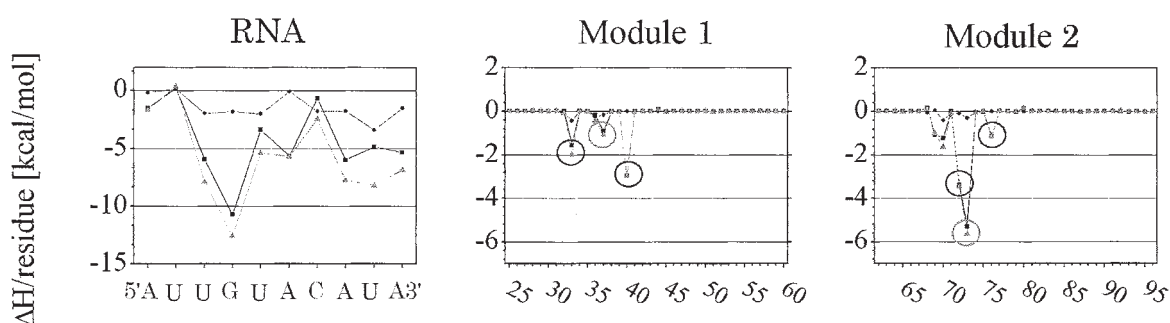


図 1. アミノ酸残基、RNA 残基が感じる相互作用エネルギー(誌面の都合で一部のみ)

3.2. 今後の展望

今回は複合体での分子動力学計算を行なうのみであったので、今後は Pumilio および RNA 単独での運動状態ダイナミクスの変化を調べることで分子間相互作用、さらに今回は言及できなかった induced-fit のメカニズムに言及を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・採用された。

[参考文献]

[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.

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

Cholesterol-induced change of a membrane environment: a molecular dynamics study

○藤田直也 (東京大学医科学研究所)

1 研究目的、内容

生体膜は単なるリン脂質二重層ではなく、タンパク質、糖脂質、ステロール脂質など様々な膜分子が存在している。膜タンパク質は生体膜を介するシグナル伝達や分子輸送において重要な役割を果たし、その機能活性のためには周囲の脂質と適切に相互作用することが重要である。膜上に存在する分子はランダムに分布しているのではなく、種類によって局所的に集まり、膜全体としては脂質ラフトのような非均質性を持つと考えられている。膜タンパク質もそのような膜の非均質性に従い、好みの脂質環境が存在すると思われる。例えば、ロドプシンは DHA に富む領域で活性効率が高くなり、また幾つかのトランスポーターは膜の厚さに依存して輸送効率が変化することが報告されている。このような膜の組成に由来する膜タンパク質の機能調整メカニズムを解明する為に、タンパク質膜間相互作用を理解することは重要である。

本研究では脂質ラフトの主要成分であるコレステロールに着目し、コレステロールの有無により膜の性質がどのように変化するのか、また埋もれているタンパク質にはどのような影響を及ぼすのか解析した。加えて、膜タンパク質と脂質膜の間の双方向の関わりにも注目し、膜タンパク質から脂質膜に与える影響、そして脂質膜から膜タンパク質に与える影響を調べた。

2 研究方法、計算方法

膜組成によって、膜タンパク質脂質間の相互作用がどのように変化するのかを理解するために、分子動力学法を用いて平衡状態での振る舞いを解析した。プログラムには Gromacs3.3 を用いた。モデルタンパク質として一回膜貫通ヘリックスであるアラメチシン、脂質分子に dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC)、コレステロールを用いた。DPPC 単一膜と 25%コレステロール混合膜、さらにそれぞれにアラメチシン 1 分子を埋め込んだ合計 4 つの膜システムを対象に膜特性の違いを比較解析した。圧力 1bar, 温度 300K の NPT アンサンブル、刻み幅 2fs でシミュレーションを行い平衡化後の 20ns を解析の対象とした。

膜のうねりの程度を見積もる為に、空間周波数解析を行った。膜を 50x50 のグリッドに区切り、リン脂質のリン原子の 1ns 間平均位置を求める。その平均位置行列に対し 2次元フーリエ変換を行い、スペクトル強度を得た。

3 研究成果

今回、脂質分子数が 2000 を超える大規模な膜を作成したことで、膜の広範囲のうねりと局所的な厚さの変動といったメソスコピックな特性が観察された。これらは、周期境界条件の影響により数百脂質分子の小さな膜では生じなかった挙動である。コレステロールを入れたことにより、先行研究と同じく膜の肥大や膜分子の流動性の低下が観察された。コレステロールの環構造部位とリン脂質の炭化水素鎖との間のパッキングによるものである。このリン脂質の自由度の低下は膜のうねりの減少としても現れ、第一周波数の強度が低

下すると共に、第4周波数にコレステロール特異的な強度が現れた(図1)。

アラメチシンが挿入した膜においても同様に、うねりの低下が観察された。コレステロール25%混合膜には劣るが第一空間周波数の低下が観察された。足場タンパク質の存在で膜を固定するという理論モデルが提唱されているが、外部に固定されていない膜貫通ヘリックスのみでも十分に膜の自由度を下げる働きがあると考えられる。また、膜の厚さはアラメチシンの近傍のみ影響を受けタンパク質の疎水領域長に適した長さに変化した。以上のように膜タンパク質が存在することで広範囲な膜のうねりは低下し、膜の厚さは局所的に影響を受けることが示唆された。ただし、膜のうねりは膜システムの大きさに限定されているため、粗視化モデル等を用いた、さらに大規模な膜による検証が必要である。

一方、脂質組成の違いによるタンパク質への影響として、構造の壊れやすさに違いが見られた。アラメチシンの周囲0.65nmに存在する水分子の数は、DPPC膜では 36 ± 6 個であったのに対しCHOL膜では 17 ± 3 個であった。柔軟なDPPC膜はより水分子と接触する傾向にあるが、それによりN末端、C末端のヘリックス構造の壊れる程度がDPPC膜の方が大きかった。膜タンパク質機能への影響を調べる為に、現在アクアポリンを埋めたシステムのシミュレーションを行なっている。

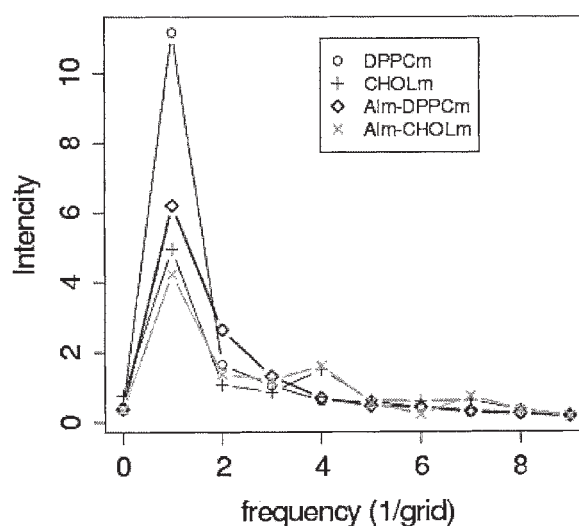


図1 膜の形状の空間スペクトル

4 発表、出版実績または予定

発表

★ 第8回 日本蛋白質科学会年会 2008年6月 ポスター発表 (1P-086)

★ 第46回 生物物理学会年会 2008年12月 ポスター発表 (1P-209)

発表予定

★ 第9回 日本蛋白質科学会年会 2009年5月 ポスター発表 (1P-099)

★ Fujita, *et al.* BBA Biomembranes (submitted)

大規模系に対する量子分子動力学法の開発

Development of quantum molecular dynamics for large scale systems

○川野 聡恭, 土井 謙太郎, 新宅 博文, 羽賀 智章, 米林 亮,
上村 教将, 大西 郁美, 細沢 裕彰 (大阪大学基礎工学研究科)

1 研究目的および内容

我々は, DNA やタンパク質のような生体高分子の溶媒中における流動現象に興味があり, これを分子動力学(MD)の観点から研究を行ってきた. 基板表面での反応や異種分子間の反応過程を扱うためには, 空間的な電荷分布や電荷移動を考慮することが重要となり, 第一原理に基づいた場における計算が有効である. 本研究では, 特に DNA のような大規模分子系のダイナミクスに対して電荷移動の効果を考慮するため, (1)溶媒中における DNA のダイナミクス[1,2], (2)一塩基分解能を有する DNA の粗視化モデルによる流動解析[3-5]および (3)DNA 断片における電子波動関数の時間発展に関する研究を行った[6,7].

2 研究方法

本研究で着目する上述の3課題について, 各研究方法の詳細を述べる. まず, (1)の DNA と溶媒分子の相互作用系において, 水分子と DNA 断片について全原子モデル MD 解析を行った[1,2]. ゲル電気泳動法により DNA の一塩基多型を判別できることが知られているが, そのメカニズムについては十分な理解には至っていない. そこで本研究では, 塩基対の解離と水和構造が DNA の流動に及ぼす影響について調べた. 10 塩基対の DNA 断片に対する MD 解析をもとに, 水和構造の拡散係数ならびに動径分布関数について考察を行った. 計算には主に AMBER10 を用いた. 次に, (2)1000 塩基対規模の DNA 断片を扱うための方法として, 粗視化モデルを用いた流動解析を行った[3-5]. DNA の塩基配列については一塩基多型の解析が可能であることから, モデルにおいても一塩基分解能を有することが要求される. ここでは, 図 1 に示すように, 塩基, 糖, リン酸基からなるヌクレオチドを粗視化単位とした粗視化モデルの構築を独自に行い, 拡散係数や融解温度について評価を行った. ダイナミクス解析には Langevin ダイナミクスを用い, 溶媒にはカウンターカチオンの存在を考慮するために Debye-Hückel 近似を用いた. 一方, DNA については, リン酸基の負電荷や塩基分子を介した正孔の移動から知られるように, 現象を理解する上で電荷の振舞いを無視することができない. そこで, (3)に挙げるように, 時間発展の Schrödinger 方程式を解くことにより DNA 内部の電荷移動を解析した[6,7]. ここでは, 2 塩基対の DNA 断片について, その基底状態を始状態として電子波動関数の時間発展方程式を解いている. 基底状態を求めるための電子状態計算には Gaussian03 を使用した. このように, 電荷の振舞いを知ることにより, 全原子モデルや粗視化モデルにおける電荷分布を改善することができ, 数千塩基対規模の DNA 断片におけるマルチスケールマルチフィジックスの流動解析が可能となると期待される.

3 研究成果

全原子モデルを用いた DNA 断片の流動解析については, (5'-TTTTTTTGG-3')から成る 10 塩基対の周囲に TIP3P モデルによる水分子を配置し, 切頭八面体の周期境界条件を課した MD シミュレーションを行った. その結果, 末端にあるアデニン(A)-チミン(T)塩基対には解離が見られたが, グアニン(G)-シトシン(C)間の水素結合は, A-T 間のそれに比して結合が強いため解離は見られなかった. DNA 断片における解離の有無に対して, その二乗変位

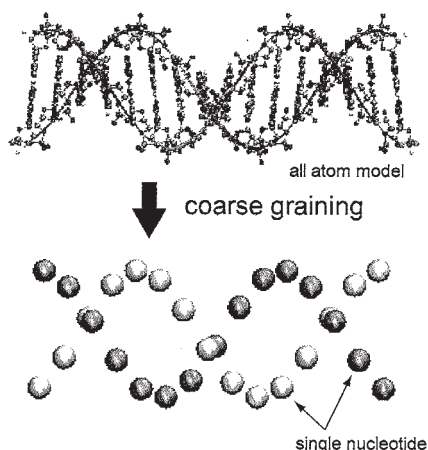


図 1. DNA 断片の全原子モデルと粗視化モデル.

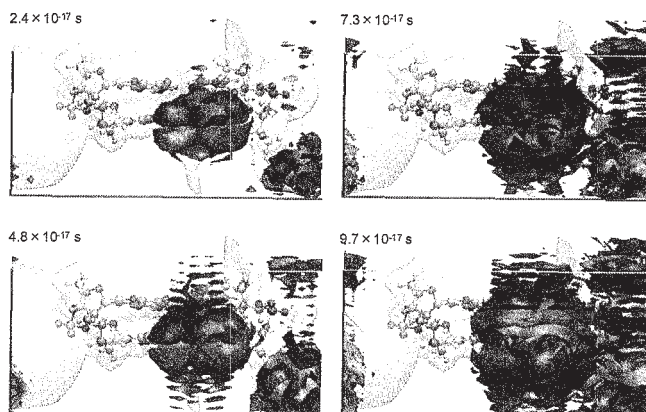


図 2. 5'-AC-3'の二塩基対における電子波動関数の伝播.

から拡散係数を導出したところ流動に明らかな差が見られた。塩基対の解離により拡散係数の減衰が見られたが、これは分子構造の変化による流体抵抗の増加が原因のひとつと考えられる。さらに、解離した塩基分子周りに位置する水分子の動径分布関数を評価することにより、周囲の水分子との間に新たに水素結合が生じていることが示され、このような水和構造の形成が DNA 断片の拡散に影響を及ぼしていることが示唆された[1,2].

全原子モデルを用いた DNA 断片の流動解析により、分子間の相互作用が流動に及ぼす影響を考察することができるが、さらに大規模なスケールで起こる現象を議論するためには、粗視化モデルや溶媒モデルによる解析が有効である。本研究では、ばね質点系のモデルをもとに、塩基対間の水素結合について Morse 型のポテンシャル関数を用いて、融解現象のシミュレーションを可能とした。また、側鎖の二面角についてポテンシャルを置くことが一般的であるが、我々は、塩基対のスタッキングによる π 結合の効果をポテンシャルとして表現することにより、DNA の二重らせん構造を実現した。その結果、A-T と G-C の含有率の違いによる融解温度の変化を明らかにし、実験値に対する良い一致を得た。さらに、155 塩基対の DNA 断片について、溶媒の塩濃度の違いから、側鎖の負電荷がカウンターカチオンの遮蔽を受けることによる屈曲構造の違いを解析した[3-5].

DNA に見られる物理化学現象において、電荷分布や電荷移動の影響を無視することができないため、電荷の振舞いを詳細に議論する必要がある。ここでは、2 塩基対の基底状態をもとに電子波動関数の時間発展の計算を行った。図 2 は、5'-AC-3' から成る 2 塩基対に見られる HOMO の時間発展である。LCAO 展開により求められた分子軌道について、平面波基底を用いて時間発展の計算を行っている。静電ポテンシャル中の波動関数は、塩基対の積層方向に伝播するが、水素結合を介した塩基間の遷移は見られなかった[6,7]. 今後さらに、量子効果や外場の効果を詳細に扱った解析を行うことにより MD 法とのカップリングを実現し、DNA の巨視的な流動における電荷移動の効果について議論を行う。

4 発表, 出版実績または予定

- ★[1]上村, 土井, 川野, 第 21 回計算力学講演会, 2008 沖縄.
- ★[2]上村, 土井, 川野, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 横浜.
- ★[3]羽賀, 土井, 川野, 第 21 回バイオエンジニアリング講演会, 2009 札幌.
- ★[4]土井, 羽賀, 上村, 川野, 第 21 回バイオエンジニアリング講演会, 2009 札幌.
- ★[5]羽賀, 土井, 川野, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 横浜.
- ★[6]土井, 川野, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 横浜.
- ★[7]土井, 川野, 第 21 回計算力学講演会, 2008 沖縄.

タンパク質機能中心における固有な異方性の量子論に基づく解析

Quantum theoretical analysis of peculiar anisotropy of protein active sites

○神谷克政（兵庫県立大学大学院 生命理学研究科）

1 研究目的、内容

目的

近年のタンパク質立体構造解析の結果、その機能中心は、種々のアミノ酸残基や補因子に属する官能基が空間的に配置されることで、ある種の固有な異方性を形成していることが明らかになった。従って、今後の最重要課題の一つは、そのような異方性の意味、すなわち機能中心の異方的な原子配置と、その生物機能の発現機構との間の相関を解明することである。タンパク質の立体構造とその電子状態は表裏一体の関係にある。従って、その機能中心の立体構造およびその構造変化は、タンパク質が駆動する化学反応を司る固有な電子状態やその特異な変化を誘起することで、非常に特異的な生物機能を発現するトリガーとなることが予想される。事実、例えばタンパク質内プロトン移動においては、タンパク質の局所的な原子配置とそのゆらぎがある種の特異的な電子状態を誘起し、その結果として非常に特異的なプロトン移動経路が発現することが、これまでの申請者らの研究により明らかにされつつある。以上のことは、タンパク質の機能中心における固有な異方性とその生物機能との間の相関の解明には量子論に基づく解析が必要不可欠であり、それによりはじめて異方性の意味を解明することが可能となることを非常に強く示唆している。

以上の背景を踏まえ、本プロジェクトでは、量子論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて、タンパク質の機能中心における立体構造と電子状態との間の相関を明らかにし、その固有な異方性に電子論的な解釈を与えることで、タンパク質の機能発現機構を解明することを目的とする。

内容

本研究の具体的なターゲットタンパク質は、生命活動に極めて重要な膜タンパク質の一つで、現在最も構造解析が進んでいるチトクロム酸化酵素である。チトクロム酸化酵素は呼吸鎖の末端に位置する巨大な膜タンパク質である。この酵素が触媒する反応は、酸素を水へと還元する酸素還元反応と、それと共役して生じるチトクロム *c* から 4 電子を受け取る電子移動反応、およびプロトン濃度の低いネガティブサイドから濃度の高いポジティブサイドへと、その濃度勾配に逆らって 4 つのプロトンをくみ上げるプロトンポンプ反応である。プロトンの輸送経路としては 3 つの経路が存在することが示唆されており、各々の入口を構成する残基の頭文字に由来して H 経路・D 経路・K 経路と呼ばれている。濃度勾配に逆らったプロトンポンプ反応では、酵素は水相のプロトンを捕まえ、それを内部にある輸送経路に能動的に供給しなければならない。これは、プロトンチャネルで知られている受動的なプロトンの拡散現象とは一線を画しており、その反応機構を明らかにすることは大変意義深い。またプロトンポンプ反応は、タンパク質内における電子移動反応と共役する。その共役機構を明らかにすることは、この酵素が持つ高度に発達したエネルギー変換機構を解明するために不可欠である。本年度は、水相からタンパク質内部へのプロトンの供給が生じる D 経路の入口部位、および、H 経路におけるプロトンポンプ反応と電子移動反応のその共役部位の一つとして示唆されているヘム分子の二つに焦点を当てた。

チトクロム酸化酵素の D 経路入口には、His503 と Asp91 からなる対 (His-Asp ダイアド) が存在する。His-Asp ダイアドは、セリンプロテアーゼやリボヌクレアーゼ A など多くの酵素の触媒部位に存在し、プロトンの授受に伴い複数のプロトン化状態を取ることでその触媒機能を担うことが知られている。D 経路入口の His-Asp ダイアドの特徴の一つは、ヒスチジンとアスパラギン酸との間に水分子が挿入されており、全体として周囲の極性残基や水分子と水素結合を形成することである。このプロトン輸送経路における His-Asp ダイアドがどのようにプロトンポンプ機能と結びついているのかはこれまで明らかにされていない。そこで本研究では、D 経路入口における His-Asp ダイアドの機能的な役割を明らかにする目的で、His503-Asp91 系が取りうるプロトン化状態を第一原理計算の手法により探索した。

チトクロム酸化酵素の H 経路近傍には、その補因子の一つとしてヘム分子 (ヘム *a*) が存在する。ヘム分子は鉄原子とポルフィリン環より構成される平面上の分子である。この分子は蛋白質のユビキタスな補欠分子族の一つであり、電子の授受を伴うことで様々な生理現象に関与することが知られている。そこで本研究では、電子の授受により生じるヘム分子の電子状態の変化を明らかにする目的で、還元型と酸化型のヘム *a* の電子状態を第一原理電子状態計算の手法を用いて調べた。

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電子状態計算の手法を用い、D 経路入口の His503-Asp91 系の可能なプロトン化状態、および H 経路近傍のヘム *a* の電子構造を調べた。

His503-Asp91 系の計算条件

His503-Asp91 系の計算モデルは、His503-Asp91 ダイアドとその周囲にある 15 個のアミノ酸残基、および 13 個の水分子を含む部分を、完全還元型のチトクロム酸化酵素の X 線構造 (PDB ID: 2EIJ) より取り出して作製した。計算は密度汎関数理論に立脚し、水素結合の記述が可能な一般化密度勾配近似の下で行った。交換相関汎関数としては Hamprecht らが開発した HCTH 汎関数を用いた。内殻電子と価電子との相互作用はノルム保存型の擬ポテンシャル法を用いて表した。価電子の Kohn-Sham 軌道は平面波基底を用い、そのカットオフエネルギーを 70 Ry とした。周期境界条件の下で孤立系を扱うためにスーパーセル法を用い、そのセルとして $22.90[\text{\AA}] \times 23.60[\text{\AA}] \times 23.10[\text{\AA}]$ の直方体型の単位胞を用いた。電子状態および構造の最適化には共役勾配法を用いた。計算プログラムは CPMD プログラムパッケージ (Car-Parrinello Molecular Dynamics code, Copyright IBM Corp. 1990-2006) を用いた。

ヘム *a* の計算条件

ヘム *a* の計算モデルは、ヘム *a* とそれに配位する二つのヒスチジン残基を、完全還元型のチトクロム酸化酵素の X 線構造 (PDB ID: 2EIJ) より取り出して作製した。計算は、スピン自由度を取り入れたスピン密度汎関数理論に立脚し、一般化密度勾配近似の下で行った。交換相関汎関数としては、Perdew らが開発した PBE 汎関数を用いた。内殻電子と価電子との相互作用はウルトラソフト型の擬ポテンシャル法を用いて表した。価電子の Kohn-Sham 軌道は平面波基底を用い、そのカットオフエネルギーを 36 Ry とした。周期境界条件の下で孤立系を扱うためにスーパーセル法を用い、そのセルとして $16.35[\text{\AA}] \times 16.93[\text{\AA}] \times 21.43[\text{\AA}]$ の直方体型の単位胞を用いた。電子状態および構造の最適化には共役勾配法を用いた。計算プログラムは TAPP プログラムパッケージ (Tokyo Ab initio Program Package) を用いた。

3 研究成果

His503-Asp91 系についての成果

His-Asp ダイアド周辺のタンパク質環境を再現するため、その周りにある 15 残基と 13 個の水分子を X 線構造に従って配置した。さらに水相からのプロトンの取り込みに対応させるため、この系に 1 個のプロトンを付加した。その後、全体を構造最適化することで、His503-Asp91 系の可能なプロトン化状態を調べた。その結果、この系では Asp91 がプロトン化された状態（中性状態）と His503 がプロトン化された状態（電荷分離状態）の二種のプロトン化状態が存在することが明らかになった。それら 2 つの状態の全エネルギー差は約 5 kcal/mol であることがわかった。このことから、D 経路入口において Asp91 と His503 は同程度のプロトン親和性を有すること、従って Asp91 と同様に His503 もプロトンの取り込み過程に関与することが示唆された。これまでこの部位におけるプロトンの取り込み過程における最初の受け手は Asp91 のみとされ、それに基づいたプロトンの取り込み機構が考えられていた。本研究の研究結果は、D 経路入口において His-Asp ダイアドが関与する全く新しいプロトン取り込み機構を示唆するものである。

次に、His503-Asp91 系の二種のプロトン化状態に対する、His-Asp ダイアドの周囲のタンパク質環境の影響を調べた。良く知られているように、アミノ酸残基の取るプロトン化状態はその周りの環境に応じて変化する。His-Asp ダイアドでは、ヒスチジンとアスパラギン酸との間に水分子が挿入されており、全体として周囲の極性残基や水分子と水素結合を形成する。そこでこの水素結合環境の影響を調べるため、His-Asp ダイアドにその周りの水素結合環境を段階的に加えていく解析をした。その結果、His-Asp ダイアドが孤立している場合には、その電荷分離状態と中性状態のエネルギー差は約 50 kcal/mol と非常に高い値であるのに対し、周囲の水素結合環境を取り込んだ場合はそのエネルギー差が約 5 kcal/mol まで著しく減少することが明らかになった。さらに電子状態を詳細に解析した結果、孤立した His-Asp ダイアドにおいてコアレベルのエネルギー準位で見られた大きなレベルのシフトが、周囲の水素結合環境を取り込むことで解消されることがわかった。これらのことから、D 経路入口における水素結合環境が、元来の 50 kcal/mol もある His-Asp ダイアドの二種のプロトン化状態の全エネルギー差を完全に補償できる、非常に特異で機能的な環境であることが示唆された。これらの研究成果は、AIP conference proceedings 誌に掲載されている (K. Kamiya, *et. al.*, *AIP Conf. Proc.* 1102, 257-261, 2009.)。

へム a についての成果

酸化型のへム a を一電子還元することで還元型のへム a を作製し、電子の授受により生じる全電子密度、スピン密度、および Kohn-Sham 軌道の変化を調べた。その結果、一電子還元はへム a の大規模な電子状態変化を引き起こし、結果として分子中央にある鉄原子からその周囲のポルフィリン環に電子移動が生じることが明らかになった。還元型と酸化型の全電子密度差とスピン密度差の分布を解析した結果、電子はスピンの方向に依存せずに鉄原子の周囲より球状に排斥されることがわかった。この特異な密度差分布が生じる原因を調べた結果、その物理的な起源が、加えた電子が鉄原子由来の原子軌道 (d 軌道) を占有することで生じる電子同士の強い静電斥力にあることがわかった。この強い静電斥力のため、鉄原子由来のすべての占有 d 軌道のエネルギー準位は ~ 2 eV も大きく上昇することがわかった。さらに解析を進めた結果、この静電的なエネルギー損失を減少させる機構として、へム a には鉄原子周囲にあるポルフィリン環に由来する非局在化した原子軌道 (π 軌道) に電子を移す機構 (自己制御機構) が存在することが明らかになった。この自己制御機構により、一電子還元に伴うスピン密度差の分布の形状は非常に良く説明されることがわかった。さらに

この自己制御機構は、別のタイプのヘム分子であるヘム *b* にも存在することがわかった。これらの結果から、一電子還元に伴う *d* 軌道のエネルギー準位の上昇、およびポルフィリン環による自己制御機構は、ヘム分子の種類によらず生じるものであることがわかった。さらにこの自己制御機構は、様々なヘム分子が持つ共通の特徴である過剰電子の非局在化という現象に対し、極めて自然な説明を与えることが明らかになった。これらの研究成果は、The Journal of Physical Chemistry B 誌に掲載された (K. Kamiya, *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, 113, 6866-6872, 2009.)。

4 発表、出版実績または予定

発表

- ★神谷克政、“蛋白質の立体構造・電子状態・生物機能の間の相関関係の研究”、第 64 回日本物理学会年次大会、立教大学、2009 年 3 月 (口頭発表)。
- ★Katsumasa Kamiya, Yasuteru Shigeta, Atsushi Oshiyama, “The Importance of Interplay among Physiological Structure, Fluctuation, and Electron States to a Proton Transfer across Peptide Backbone”, Joint International Open Symposium, 岡崎コンファレンスセンター, 2009 年 3 月 (ポスター発表)。
- ★田中朝紀、神谷克政、重田育照、白石賢二、“タンパク質内環境下における新しい pK_a の第一原理計算による提案”、第 46 回日本生物物理学会年会、福岡国際会議場、2008 年 12 月 (ポスター発表)。
- ★Katsumasa Kamiya, “A Novel Proton Transfer through Peptide Groups in Proteins”, The International Conference on Theory and Applications of Computational Chemistry 2008, 上海, 中国, 2008 年 9 月 (招待講演)。
- ★Katsumasa Kamiya, Mauro Boero, Masaru Tateno, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama, “Possible Proton Transfer Mechanisms Through Peptide Groups in the H-pathway of the Bovine Cytochrome *c* Oxidase”, 15th European Bioenergetics Conference 2008, ダブリン, アイルランド, 2008 年 7 月 (ポスター発表)。

出版

- ★Katsumasa Kamiya, Shuji Yamamoto, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama, "Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe *d* Electrons", The Journal of Physical Chemistry B, 113, 6866-6872, 2009.
- ★Katsumasa Kamiya, Yasuteru Shigeta, Atsushi Oshiyama, "Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome *c* Oxidase", AIP Conference Proceedings, 1102, 257-261, 2009.

相対論的モデル内殻ポテンシャルによる 重元素含有ナノ・バイオ系のシミュレーション

Simulation of nano-scale & bio-molecular systems containing heavy elements by MCP method

○森 寛敏 (お茶の水女子大学)

1 研究目的、内容

本課題は、本年度立ち上がった新しい課題である。初年度は、プロジェクトの基盤技術の開発を行った。本研究では、重元素の相対論的量子化学計算法：相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法により、重元素含有ナノ・バイオ系の理論的取り扱いに取り組むことを目的としている。重元素を含有した分子系の取り扱いの難しさは、(1) 重金属に由来する多電子の複雑な絡み合い、即ち電子相関、と (2) 重元素に特有な相対論効果が無視できない、この 2 点にある。一般に、重元素含有系の量子化学計算には、分子プロパティの決定に重要な役割を果たす価電子のみを露に取り扱う有効内殻ポテンシャル (ECP) 近似が使われる。相対論的 MCP 法は、ECP 法の一つだが、式 (1-3) に示すように、内殻軌道エネルギーシフト演算子に内殻軌道の情報を露に持たせることで相対論的に決定する価電子軌道の節構造を保証し、上記課題点を同時に克服する点で特徴的である。

$$H_{\text{MCP}}(1,2,\mathbf{L}, N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$h_{\text{MCP}}(r_i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2)$$

$$V_{\text{MCP}}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[1 + \sum_{l=1}^3 A_l e^{-\alpha_l r^2} + \sum_{J=1}^3 A_J r e^{-\alpha_J r^2} \right] \quad (3)$$

ここで、 N_v, c は価電子・内殻電子数、 B_c は内殻軌道エネルギーに対応するパラメータ、 $|\psi_c\rangle$ は内殻軌道

プロジェクト初年度である、H20 年度は、遷移金属についての MCP パラメーターを新たに開発した。その結果を報告する。また、MCP 法とフラグメント分子軌道法を連動したプログラムの開発を行った。

2 研究方法、計算方法

従来、遷移金属の MCP として、 $(n-1)p(n-1)d ns$ 軌道 ($n=3,4,5$) を露に取り扱う pdsMCP が報告されている。pdsMCP は、基底状態の記述に優れるものの、励起状態の記述には難がある。そこで本年度は、上記軌道に、さらに $(n-1)s$ 軌道を露に取り扱う spdsMCP を開発し、その励起状態記述特性について調査した。計算には、ATOM-CI 及び GAMESS を用いた。

3 研究成果

第一遷移金属原子の、基底・励起電子配置のエネルギー差を、相対論的全電子計算 (Cowan-Griffin Hartree Fock) ・pdsMCP ・spdsMCP を用いて計算した結果を図 1 に示す。pdsMCP では、フォローできなかった励起状態の記述を改善する事で、spdsMCP の結果が相対論的全電子計算の結果をほぼ忠実に再現できるようになった様子が見て取れる。また、電子相関を考慮した計算においても spdsMCP が全電子計算の結果を再現することも示すことができた (表 1)。更に、表 2 には分子計算に spdsMCP を適用した例を示すが、やはり spdsMCP は基底・励起状態プロパティともに高い精度で予測できている。遷移金属について、全電子計算の計算精度に匹敵する MCP を開発することができた。今後、より大きな系に MCP を適用する予定である。

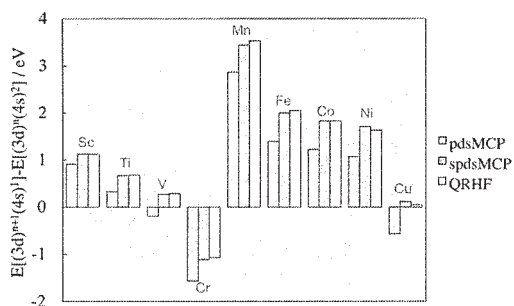


図1 pdsMCP と spdsMCP の比較

		E ^(2D) /a.u.	E ^(2S) /a.u.	ΔE/eV
Ag				
spdsMCP				
[5s3p4d2f1g]	HF	-145.40375	-145.54882	-3.948
	CISD	-145.93851	-146.08911	-4.098 (-0.150)
	CISD+Q	-145.98096	-146.12881	-4.023 (-0.075)
AE				
[8s5p5d2f1g]	HF	-5312.74586	-5312.88779	-3.862
	CISD	-5313.36677	-5313.51516	-4.038 (-0.176)
	CISD+Q	-5313.41953	-5313.56453	-3.946 (-0.084)
Exp.				-3.971

表1 spdsMCP 計算での電子相関の取り込み具合

AuH	相関電子	R _e /Å	ω _e (cm ⁻¹)	T _e /eV	D _e /eV
X ¹ Σ ⁺	MCGDPT2				
MCP/[4s2p4d1f]	12e	1.513	2321.5	0.00	3.01
MCP/[5s3p4d2f1g]	12e	1.506	2390.3	0.00	3.08
	20e	1.499	2451.2	0.00	3.25
AE/[9s7p6d3f1g]	12e	1.510	2400.4	0.00	3.10
	20e	1.502	2454.7	0.00	3.24
Exp.		1.524	2305	0.00	3.36
A ¹ Σ ⁺	MCGDPT2				
MCP/[4s2p4d1f]	12e	1.638	1525.7	3.86	-
MCP/[5s3p4d2f1g]	12e	1.626	1821.4	3.82	-
	20e	1.630	1805.3	3.52	-
AE/[9s7p6d3f1g]	12e	1.639	1754.0	3.96	-
	20e	1.650	1741.4	3.66	-
Exp.		1.673	1669.6	3.43	-

表2 spdsMCP を分子 (基底・励起状態) の分光学定数予測に適用した例

4 発表、出版実績または予定

[発表論文] (★) **Mori H.**, Ueno-Noto K., Osanai Y., Noro T., Fujiwara T., Klobukowski M., Miyoshi E., □ Revised Model Core Potentials for Third Row Transition Metal Atoms from Hf to Hg, □ *Chem. Phys. Lett.*, (2009) in press., Zeng T., **Mori H.**, Miyoshi E., Klobukowski M., □ Calibration of New Model Core Potentials for Main Group Elements, □ *Int. J. Quantum Chem.*, (2009) in press. (★) Osanai Y., Soejima E., Noro T., **Mori H.**, Mon M S, Klobukowski M., Miyoshi E., □ Revised Model Core Potentials for Second Row Transition Metal Atoms from Y to Cd, □ *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 230-234 (2008). (★) Mon M S, **Mori H.**, Miyoshi E., □ Theoretical study of low-lying electronic states of Mn2 using a newly developed relativistic model core potential, □ *Chem. Phys. Lett.*, **462**, 23-26 (2008). (★) Kataoka Y, Paul D., Miyake H., Yaita T., Miyoshi E., **Mori H.**, Tsukamoto S., Tatewaki H., Shinoda S., Tsukube H., □ Experimental and Theoretical Approaches Toward Anion-responsive Tripode-Lanthanide Complexes: □ Mixed Donor Ligand Effects on Highly Coordinated Complexation and Luminescence Sensing Profiles, □ *Chem. Eur. J.*, **14**, 5258-5266 (2008). Gajewski M., Tuszyński J., **Mori H.**, Miyoshi E., Klobukowski M., □ 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 □ *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 2166-2171 (2008). (★) Osanai Y., Ma San Mon, Noro T., **Mori H.**, Nakashima H, Klobukowski M, Miyoshi E., □ Revised Model Core Potentials for First Row Transition Metal Atoms from Sc to Zn, □ *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 210-214 (2008). [学会発表] (国内口頭発表) (★) 森 寛敏 (依頼講演) 『MCP による高精度な重元素量子化学計算：エネルギー微分法の開発・応用例と大規模動力学計算を志向した最近の取り組み』 □ エコマテリアル・フォーラム「最先端ナノ物性を最大限に活用した代替材料開発可能性の探求」, 第5回シンポジウム「計算科学を駆使した材料開発」2, つくば, 2009年2月 (国内ポスター発表) (★) 森 寛敏, 中島久樹, 三好永作 □ 『金クラスター電子構造再考』 □ 分子科学討論会 2008, 1P119, 福岡, 2008年9月. (国際会議ポスター発表) (★) **Mori H.**, Zeng T., Klobukowski M., “Calculation of Enthalpies of Formation for Transition Metal Complexes: DFT/Core Potential Assessment Study”, The International Conference on Simulation and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, (Horiba International Conference), P33, Tokyo, Japan, (Jan. 2009). (★) **Mori H.**, Nakashima H., Miyoshi E., “Electronic Structure: A study by coupled cluster calculation with newly developed relativistic model core potential”, World Association of Theoretical and Computational Chemistry (WATOC08), PP417, Sydney, Australia, (Sep 2008). (★) **Mori H.**, Nagata T., Miyoshi E., “Development of Analytic Energy Gradient Code for Large-Scale Relativistic Quantum Chemical Calculation based on Model Core Potential and Fragment Molecular Orbital methods: (MCP/FMO)grd”, Odyssey2008: Mathematical & Computational Aspects of Molecular Electronic Structure Calculation, Edmonton, Canada, (Jun. 2008).

界面和周波分光の理論

Theory of Interfacial Sum Frequency Generation

○森田 明弘*、石山 達也*、Vladimir Sokolov**、白鳥 和矢*

(*東北大学理学研究科、**分子科学研究所)

1 研究目的、内容

電解質水溶液の界面は物理、化学、大気反応過程、生体反応過程においてしばしば重要な役割を担っている。例えば、蛋白質の安定性に関してHofmeister seriesとして知られているイオン順列の機構は、近年蛋白質分子表面でのイオンの分布との関連が強く示唆されている。一般にイオンは電解質中のコロイド粒子間の相互作用や、ベシクル、ミセルといった両親媒性分子の集合体の安定性に対しても重要である。このような水溶液界面でのイオンの効果を理解するためには、界面でのイオンの振る舞いを微視的観点から解明する必要がある。今回我々が取り上げる硫酸水溶液表面は、オゾン層破壊にとって重要な N_2O_5 の加水分解反応場となっており多くの研究者の関心を集めているが、その構造に関してはまだ多くのことが分かっていない。例えば、硫酸は水溶液中で2段階のイオン化を行うが、界面領域での酸解離定数はバルクでの値と異なるのかどうかといった問題が議論されている。こういった界面局所構造の解明に対して和周波発生分光法は強力な実験手段であり、実際に硫酸水溶液界面からは非常に特徴的なスペクトルが発生することは知られている。しかし、そのスペクトルの起源に関しては様々な解釈がある。今回、我々は分子動力学シミュレーションにより硫酸水溶液の振動和周波発生スペクトルを計算することによって硫酸水溶液表面構造との関係を明らかにする。

2 研究方法、計算方法

振動和周波発生スペクトル計算には、分子の双極子モーメントや分極率が分子振動と共に変化するモデルを用いる必要がある。この要請に対して、我々はCharge Response Kernel (CRK)理論をベースとした量子化学計算を用いて H_2O , H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 に対する振動かつ分極モデルを開発した。そのモデルを用いて、純水と低濃度(0.02x, x:mole fraction)硫酸水溶液表面の和周波発生スペクトルの分子動力学計算を自作プログラムにより行った。

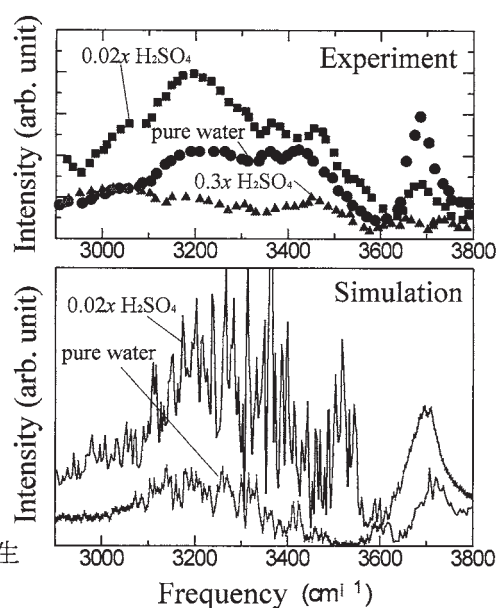


Fig.1 The experimental (upper) [2] and the calculated (lower) ssp polarized SFG spectrum for pure water and H_2SO_4 solutions.

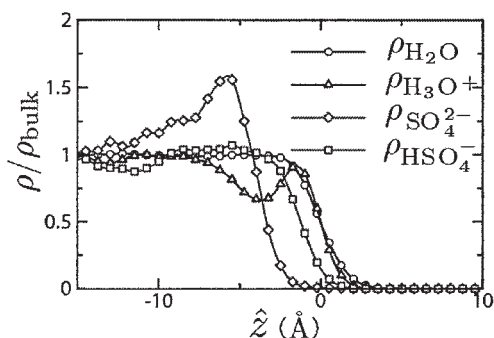


Fig.2 Normalized density profiles of cation and anion in 0.02x H_2SO_4 aqueous solution.

3 研究成果

図 1 に、計算された純水と硫酸水溶液界面 (濃度 0.02x) の ssp 分極型の和周波発生スペクトルを示す。ここで、上側が実験により報告されたスペクトルであり、下側が計算結果である。本シミュレーションによるスペクトルは実験結果をよく再現していることがわかる。図 2 に、計算された硫酸水溶液界面 (濃度 0.02x) の構成分子の密度分布を示す。本シミュレーション結果は、界面からバルクに向かって H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , の順で密度の層が形成されることを示している。つまり、界面では気相側にプラスの電荷、凝縮層側にマイナスの電荷を帯びた電気二重層が形成される。二重層の静電的作用により水分子の配向が影響を受け、和周波発生スペクトルは図 1 に示したような摂動を受けることが明らかとなった。今後は、大気化学で重要となる高濃度硫酸の計算を行う予定である。

4 発表、出版実績または予定

★Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, "Vibrational Spectroscopic Response of Intermolecular Orientational Correlation at Water Surface", submitted for publication (2009).

★Akihiro Morita and Tatsuya Ishiyama, "Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 5801-5816.

Takayuki Miyamae, Akihiro Morita, and Yukio Ouchi, "First Acid Dissociation at an Aqueous H_2SO_4 Interface with Sum Frequency Generation Spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2010-2013.

Akihiro Morita and Bruce C. Garrett, "Molecular Theory of Mass Transfer Kinetics and Dynamics at Gas/Water Interface", *Flu. Dyn. Res.* **40** (2008) 459-473.

★A. Morita, Molecular Dynamics Analysis of Vibrational SFG Spectroscopy, Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, Telluride, CO, USA, Jun. 23-27, 2008.

★A. Morita, Interface Structure of Electrolyte Aqueous Solutions Studied by a Combination of Sum Frequency Generation Spectroscopy and Molecular Simulation, Telluride Science Research Conference on Liquid and Solid Aqueous Surfaces and Interfaces, Telluride, CO, USA, Aug. 11-15, 2008.

★宮前孝行、石山達也、森田明弘、大内幸雄、和周波分光による硫酸水溶液表面の酸解離平衡の研究、第 11 回理論化学討論会、横浜、2008. 5. 22-24.

★V. V. Sokolov, 石山達也、石田干城、森田明弘、MD simulation and analysis of SFG spectrum of liquid/vapor interface of methanol, 第 2 回分子科学討論会、福岡、2008. 9. 25-29.

★白鳥和矢、森田明弘、界面における局所電場の理論、第 2 回分子科学討論会、福岡、2008. 9. 25-29.

★石山達也、森田明弘、氷表面構造と SFG スペクトルの分子動力学法による研究、第 2 回分子科学討論会、福岡、2008. 9. 25-29.

★石山達也、森田明弘、硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算、第 22 回分子シミュレーション討論会、岡山、2008. 11. 17-19.

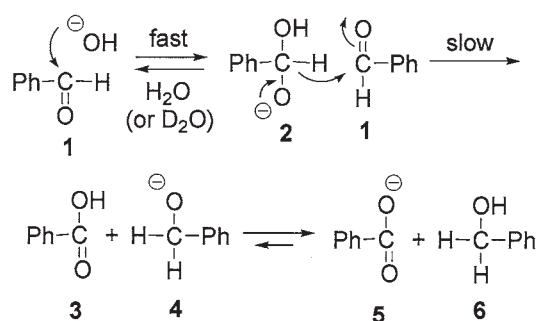
計算化学による有機化学反応経路の追跡

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

ベンズアルデヒド(PhCHO)と水酸化物イオンが反応すると、ベンジルアルコールと安息香酸の共役塩基が生成する。これはカニツァロ反応である。また、同じアルデヒドがシアンイオン CN[⊖]と反応して、ベンゾインを与える。これはベンゾイン縮合と呼ばれる。双方とも古典的な反応であるにもかかわらず、詳細な反応機構は未解明のままだった。今回、PhCHO + X[⊖] + (H₂O)₈ (X = OH, CN)の反応モデルで、それぞれの素過程を追跡した。Scheme 1,2 には、現在考えられている反応経路を示す。



Scheme 1. Parent Cannizzaro reaction

2 研究方法、計算方法

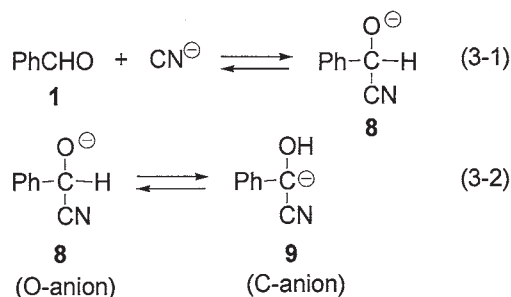
センターの GAUSSIAN03 を利用した。RB3LYP/6-31(+)* の計算方法を用いて、遷移状態構造を決定し、次に固有反応座標 (IRC) 計算でそれぞれの素過程を求めた。

3 研究成果

Scheme 3 に今回採用した反応モデルを示す。

カニツァロ反応

図 1 に、得られた 3 つの遷移状態構造, TS1(C), TS2(C)及び TS3(C),を示す。TS2(C)がヒドリドイオン H(6)の移動を示している。カニツァロ反応は、3 つの素過程で構成されており、図 2 のエネルギー変化でわかるように、律速段階は TS2(C)である。重水素同位体効果 k_H/k_D は 3.03 と計算された(実測値, 1.8±0.2)。



Scheme 2. ベンゾイン縮合への Lapworth の提案

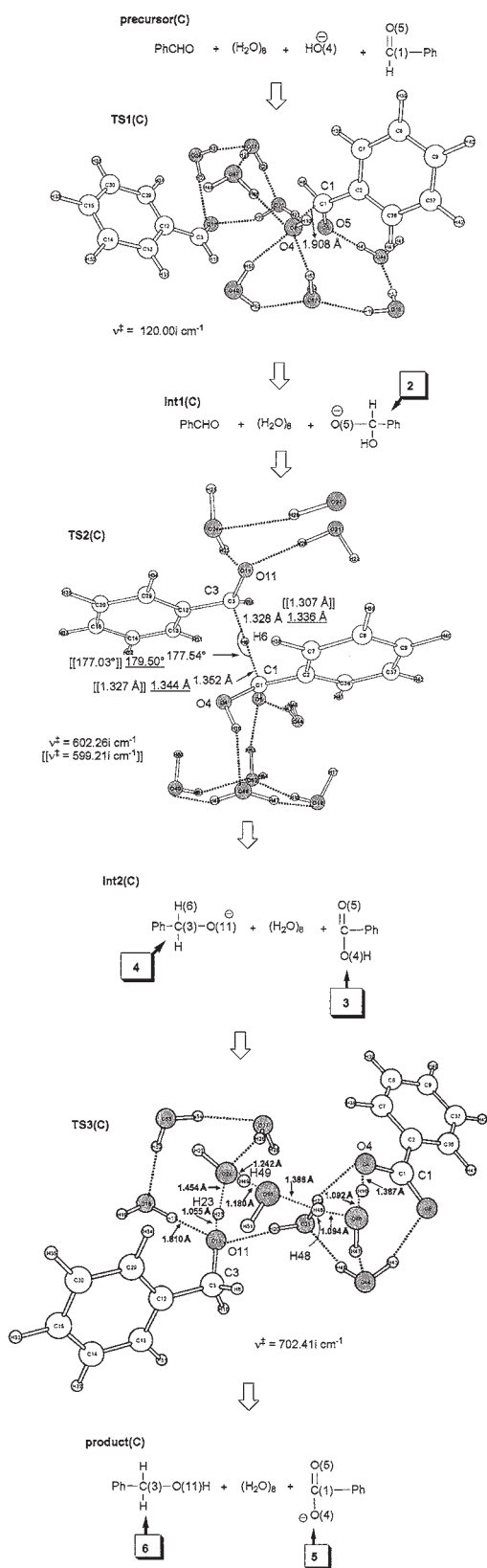
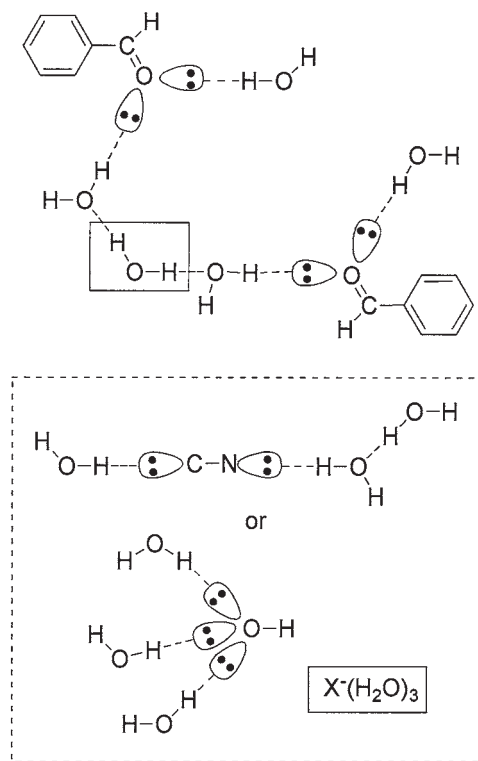


図 1. カニツアロ反応の経路。太字の番号 2-6 は、Scheme 1 と対応。 v^\ddagger は遷移状態構造の証明としての唯一の虚の振動数。TS2(C)には、RB3LYP/6-31(+) G^* の距離角度に加えて、RB3LYP/6-31(+) G^* SCRF=

dipole (下線)及び MPWIK/6-31(+) G^* のそれらが付記されている。



Scheme 3. (ベンズアルデヒド) $_2 + X^- + (\text{H}_2\text{O})_8$, $X^- = \text{HO}^-$, NC^- の反応モデル

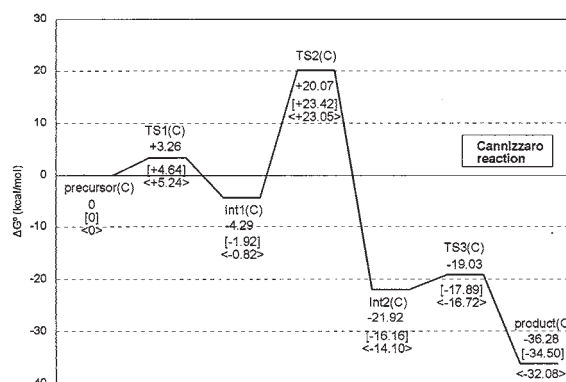


図 2. $T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$ でのカニツアロ反応の自由エネルギー変化。RB3LYP/6-311+ G^* SCRF=dipole, RB3LYP/6-311+ G^* SCRF=PCM [太カッコ内]及び RB3LYP/6-311+ G^{**} SCRF=PCM <ブラケット内>の値が示されている。

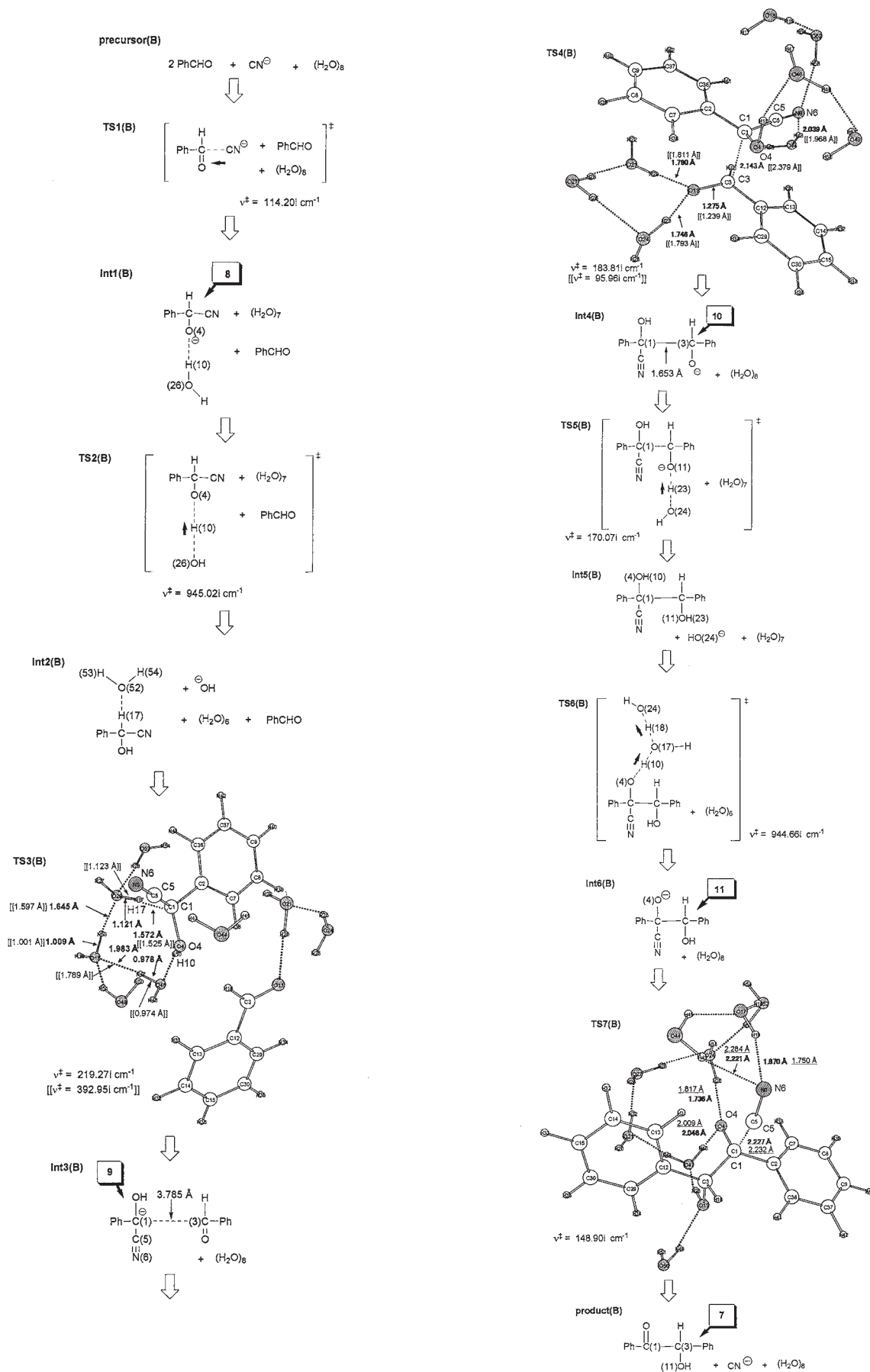


図 3. ベンジイン縮合の経路。太字の番号, 7-11, は Scheme 2 と対応。

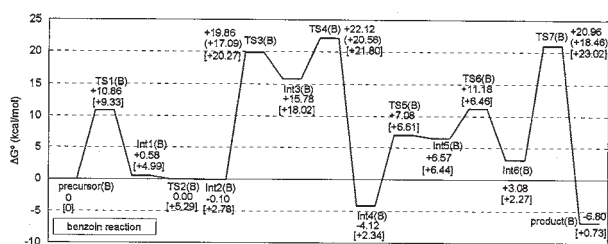
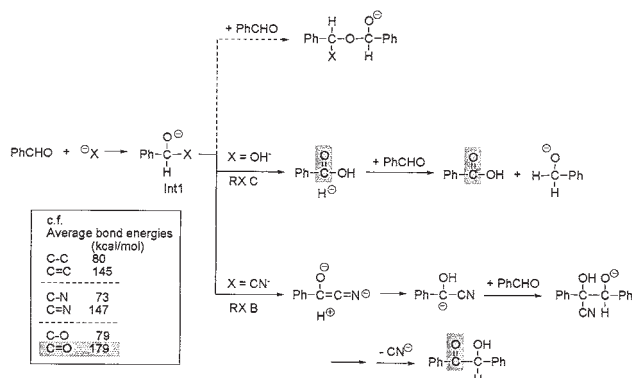


図 4. ベンゾイン縮合の自由エネルギー変化



Scheme 4. カルボニル基復活の 2 つの方法

ベンゾイン縮合

図 3 にベンゾイン縮合の経路を示す。カニツァロ反応と比べて複雑で、7 個の素過程が求められた。別の複雑さの要因は、図 4 の自由エネルギー変化で見られる。それは、TS3(B)、TS4(B)及び TS7(B)がほぼ同じ活性化自由エネルギーを持っており、明確な律速段階を選定できないことである。Scheme 2 は 1903 年に Lapworth により提案されたが、K. B. Wiberg は 1954 年にこのスキームに疑問を呈した。意外と大きい活性化自由エネルギーを持つ TS7(B)が複雑さの原因と考えられる。

今回、ベンズアルデヒドと陰イオン(X⁻)の反応を調べた。動機としては、なぜ Ph-HXC-O-CHPh⁻¹ のようなエーテル結合を持った付加体あるいはそれから派生する生成物が得られないのかの疑問であった。その経路を含めて、Scheme 4 に 1 つの視点を示す。上述したエーテル結合形成では、カルボニル基(C=O)は失われてしまう。異常ともいえる大きな結合エネルギーを有するカルボニル基はいったん消失しても、どこかの段階で復活しなければならない。カニツァロ反応及びベンゾイン縮合は異なった方法で復活を達成していることがわかる。

4 発表、出版実績または予定

- ★"A new mechanism for the Favorskii rearrangement" *Org. Biomol. Chem.*, 2008, 6, 3109-3117, N. Tsuchida, S. Yamazaki and S. Yamabe*
- "Theoretical Studies of the Addition of RMgX to Carbonyl Compounds", Yamabe, S.; Yamazaki, S. "The Chemistry of Organomagnesium Compounds", Rappoport, Z.; Marek, I. Ed.; Wiley, 2008, Part 1, Chapter 9, p 369-402.
- "トロポノンとトロポチオンの物性・反応性に関する計算化学による比較", 山邊 信一・湊 敏 著、斎藤 克裕 監修 "トロポノイドの化学"第一部 第2章、49-78 page、(株) IPC、(2008年9月)
- "Structures of polypyridine mononuclear IrIII complexes in the ground state and the lowest triplet state", N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takashima and K. Tsukahara, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 361-371 (2009).
- "A metal free blue emission by the protonated 2,2':6',2''-terpyridine hexafluorophosphate", N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, H. Takashima and K. Tsukahara, *J. Phys. Org. Chem.*, 22, 410-417 (2009).
- ★"Three competitive transition states in the benzoin condensation compared to the clear rate-determining step in the Cannizzaro reaction", Yamabe, S.; Yamazaki, S. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 951-961.
- "Detailed Description of the Metal-to-Ligand Charge-Transfer State in Monoterpyridine IrIII Complexes", N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, T. Inoue, H. Takashima and K. Tsukahara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2067-2073.
- ★"A Remarkable Difference in the Deprotonation Steps of the Friedel-Crafts Acylation and Alkylation Reactions.", Shinichi Yamabe* and Shoko Yamazaki, *J. Phys. Org. Chem.*, in press.

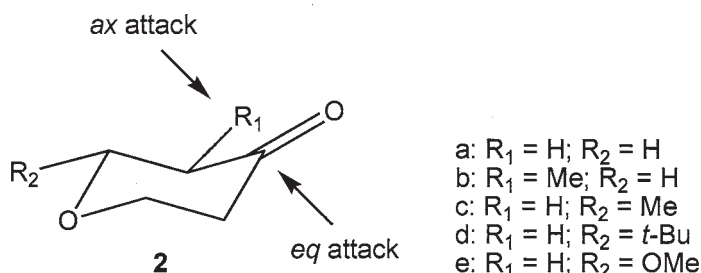
分子配座と安定性・反応性に関する理論研究

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

シクロヘキサノン (1) や 4-テトラヒドロピラノン (2) を LiAlH_4 や NaBH_4 などによってヒドリド還元すると axial attack が優先的に起こるが、L-Selectride ($\text{LiBH}(\text{s-Bu})_3$) を用いてヒドリド還元した際には反対に equatorial attack が優勢となる。一方、2 位にメトキシ基を導入した 4-テトラヒドロピラノン (2-methoxy-6-phenyl-2,3,5,6-tetrahydropyran-4-one; 3) の場合には、 NaBH_4 および L-Selectride のいずれを用いても axial 付加体が優先的に得られてくる。この特異な選択性の理由はこれまで様々に議論され、遷移状態における超共役効果 (antiperiplanar 効果) を基とした Cieplak モデルや、基底状態で熱力学的に安定でない配座が反応活性種となっているという仮説などで説明されてきた。しかしこれらの説明はいずれも定性的な議論に終始しており、選択性の変化についての定量的な証明はなされてこなかった。そこで本研究では、定性的に説明されてきた遷移状態の超共役効果について、計算的手法により定量評価を行うとともに、この系における面選択性決定因子の同定を目的とした。



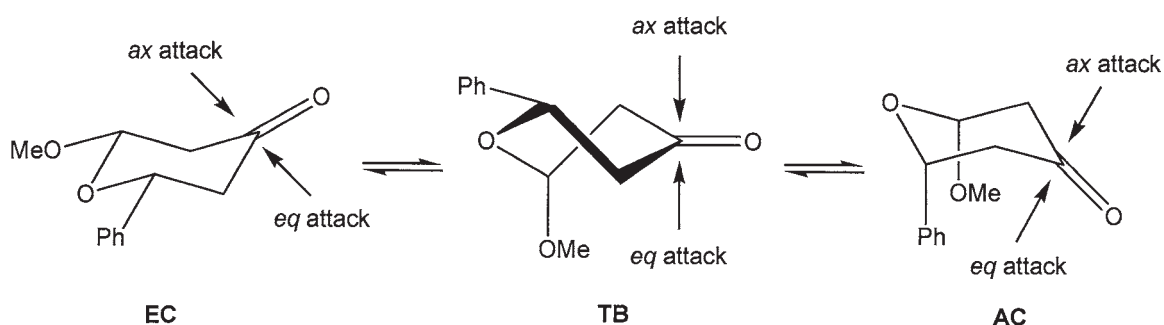
2 研究方法、計算方法

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) を場合に応じて用いた。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 および 2a~2e をヒドリド還元する際の遷移状態を分子軌道計算により求め、さらに NBO 解析を用いることで、遷移状態における電子の移動度や超共役結合の結合長の変化を検討した。その結果、L-Selectride による還元で高選択的に eq attack が起きるケトンほど、その遷移状態における超共役効果は弱く、選択性は反対の傾向を示したため、この効果によって選択性は説明できないことが明らかとなった。

そこで次に、選択性を決定付ける要因として基底状態の分子構造に着目し、6 員環の配座変化による各コンフォマーの安定性と反応性の関係を検証した。構造最適化した各コンフォメーションのエネルギーを求めたところ、1 や 2a~2d では、置換基が equatorial 位となる EC 体が他のコンフォマーと比較して圧倒的に安定であったが、2e ではメトキシ基が axial 位となる AC 体が最安定となった。同様の効果は 3 でも見られ、EC 体が最安定ではあるものの、AC 体およびねじれ船形配座である TB 体とのエネルギー差はそれほど小さくなく、これら 3 つの配座すべてが反応に関与している可能性が考えられた (表 1)。さらにこれらのコンフォマーそれぞれについて、当研究室によって開発された EFOE model を用いて、カルボニル炭素上における



LUMO の広がり (EFOE Density) と立体的な空き具合 (PDAS) をカルボニル平面の両側でそれぞれ見積もった (表 1)。その結果、**EC** 体のカルボニル炭素周辺では、*ax* 面は *eq* 面よりも空間的にはやや不利であるものの、**2a~2d** に比べて *ax* 面の広がり大きく、*eq* 面の広がり減少していることから、立体効果の影響は **2a~2d** ほどではないと推測された。また、LUMO は *ax* 面が大きく張り出していることが明らかとなった。さらに **AC** 体や **TB** 体では、LUMO および立体的空間はともに *ax* 面の方が大きく、*ax* attack が優先的に起こりやすいことが示唆された。これらの結果より、4-テトラヒドロピラノンでの置換基による選択性逆転現象は、基底状態における分子の安定性と、カルボニル炭素周辺の立体効果および分子軌道の広がりの変化によって起きている可能性が示唆された。

conformer	EFOE Density (%)		PDAS (au ³)		H (Hartree)	ΔH (kcal mol ⁻¹)
	<i>ax</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>eq</i>		
EC	1.929	0.297	23.5	45.1	-687.152029	0.0
TB	0.792	0.550	36.4	21.5	-687.146080	1.9
AC	0.158	0.546	43.2	4.9	-687.149067	3.7

表 1. The EFOE analysis and stabilities of conformers of 2-methoxy-6-phenyl-2,3,5,6-tetrahydropyran-4-one(**3**).

4 発表、出版実績または予定

- ★Suzuki, Y.; Kaneno, D.; Tomoda, S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2578.
- ★Kaneno, D.; Tomoda, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 329.
- ★Suzuki, Y.; Kaneno, D.; Miura, M.; Tomoda, S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4223.
- ★Yamamoto, T.; Kaneno, D.; Tomoda, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5429.
- Koyama, Y. M.; Kobayashi, T. J.; Tomoda, S.; Ueda, H. R. *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 046702.
- Iwaoka, M.; Kumakura, F.; Yoneda, M.; Nakahara, T.; Henmi, K.; Aonuma, H.; Nakatani, H.; Tomoda, S. *J. Biochem.* **2008**, *144*, 121.
- ★Yamamoto, T.; Kaneno, D.; Tomoda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1415.
- ★Kaneno, D.; Suzuki, Y.; Tomoda, S. 19th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, **2008**, Santiago de Compostela, Spain.
- 萩原、岩津、金野、友田、占部、井上、第 94 回有機合成シンポジウム、2008 年、東京
- ★金野、鈴木、友田、第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年、吹田
- ★鈴木、金野、友田、日本化学会第 89 回春季年会 2009 年、船橋
- ★平良、金野、友田、日本化学会第 89 回春季年会 2009 年、船橋
- ★宮沢、金野、友田、日本化学会第 89 回春季年会 2009 年、船橋

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

(光励起解離過程における同位体効果:Isotope effects in the photodissociation)

○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(SO₂)について、紫外領域での光吸収励起・解離過程の速度論的・動力的解明を目指し、平成20年度には遷移モーメントとFranck-Condon因子(FCF)から理論吸収・発光スペクトルを得て実験データと比較するとともに、存在比の多い³²S¹⁶O₂、³³S¹⁶O₂、³⁴S¹⁶O₂、³⁶S¹⁶O₂、³²S¹⁶O¹⁷O、³²S¹⁶O¹⁸O、³⁴S¹⁶O¹⁸Oについて、波束伝播法により得た光吸収解離断面積を基に、解離過程における同位体効果を明らかにした。また同様な趣旨から、平成19年度にはH₂Sについて断熱近似のもとでX¹A₁→A¹B₁励起解離過程の波束伝播法による計算を行ったが、精密な計算を行うためには非断熱近似によるポテンシャルデータや結合定数等を求める必要があることが解り、平成20年度には量子化学計算によって非断熱近似のもとでH₂SのA¹A₂、B¹B₁励起状態のポテンシャルエネルギーを計算して、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。非断熱近似でのH₂S(X-A/B)励起解離過程の計算は平成21年度に行う予定である。

研究方法、計算方法

SO₂のPESの決定については平成19年度のRCCSセンターレポートに報告しているので、ここでは簡潔に述べる。molpro 2006.1プログラムを使用し、aug-cc-pVTZ基底関数を用いてMCSCF/MRCI法により、Jacobi座標系 (r : OO距離、 R : SとOOの重心間の距離、 θ : r と R のなす角) を用い、C_v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3個とA''状態を3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。X¹A₁、A¹A₂、B¹B₁、C¹B₂の4状態について、IMLS/Shepard法により内捜して、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、X-C遷移について遷移双極子モーメント曲面(TMS)を決定した。次に、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、 $J=0, 1$ のX, A, B, C状態について、それぞれ80個を計算して帰属した。次に、SO₂(X-C)光吸収・ケイ光スペクトルの実験データとの比較を行うため、遷移確率とFCFの計算を行った。さらに、光励起解離過程SO₂(X) + $h\nu$ → SO₂(C) → SO(X) + Oにおける同位体効果を明らかにするため、実波束時間発展法を用いて解離過程の動力的情報を得るとともに、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。

一方、X¹A₁のFranck-Condon領域でA¹A₂、B¹B₁が交差してconical intersectionをしていること、同様にC¹B₂とD¹A₁はともにA'となるためavoided-crossingしており、C状態のPESは前期解離していることが解っている。

このため、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、A状態とB状態およびC状態とD状態について非断熱近似のポテンシャルエネルギー計算を行った。これらのデータを用いて、平成21年度には非断熱PESや非断熱結合項のマップを作る計画である。

2 研究成果

SO₂(X, A, C)の振動エネルギー

表1に³²S¹⁶O₂（以後、[266]と略記する）について得られたX, A, C状態の振動エネルギーの計算値と実験値とを比較して示す。X状態については振動エネルギー5500 cm⁻¹まで、C状態については振動エネルギー2500 cm⁻¹まで実験値と比較していただいた良い一致をみている。これらの比較から、得られたPESは光吸収・ケイ光スペクトルおよび解離過程のダイナミクスを実験結果と比較する上で十分な精度があると結論した。なお、B¹B₁は実験値が無いので省略した。

State (v ₁ v ₂ v ₃)	X ¹ A ₁		A ¹ A ₂		C ¹ B ₂	
	This work	Obs.[1]	This work	Obs.[2]	This work	Obs.[3]
(010)	565	517	534		394	378
(100)	1115	1151	897		947	960
(020)	1125	1034	1062		772	752
(001)	1305	1362	1224		262	
(030)	1679	1551	1583 (32524)	32627	1135	1122
(110)	1683	1666	1426		1321	1338
(200)	2227	2296	1796 (32738)	32627	1879	1918
(120)	2244	2180	1949 (32890)	32871	1716	1713
(002)	2602		2426		598	561

表1：[266]の振動エネルギーの比較；[1] Yamanouchi *et al.* J. Chem. Phys. **92**, 4044 ('90). [2] Vibronic energy, Watanabe *et al.* J. Mol. Spectrosc. **10**, 136 ('85). [3] Yamanouchi *et al.* J. Mol. Struct. **352/353**, 541 ('95).

SO₂(X→C)の光吸収スペクトルとSO₂(C→X)ケイ光スペクトル

本計算ではC状態の振動準位260個を考慮しているが、前期解離のため、さらに状態数を増やしても解離状態が多くなってしまいFC領域の振動状態が増えないという計算上の問題があつて、これ以上の振動エネルギーは求めなかった。この結果EinsteinのB係数の計算から得た吸収スペクトルでは波長領域が不十分であることが解った。このため、波束時間発展法を用い、[266]のX(000)準位と遷移モーメントの積から作られた初期波束と、それを時間発展させて得られた波束を基にX-Cバンドの理論吸収スペクトルを求め、Fig.1に文献値の計算スペクトル[Ran *et al.* Chem. Phys. Letters **439**, 280 ('07)]と比較して示す。なお、本研究によるBand originの計算値は40953 cm⁻¹であったが、実測値42573 cm⁻¹にシフトさせている。一方、比較すべき適当な実測スペクトルは見つからなかった。

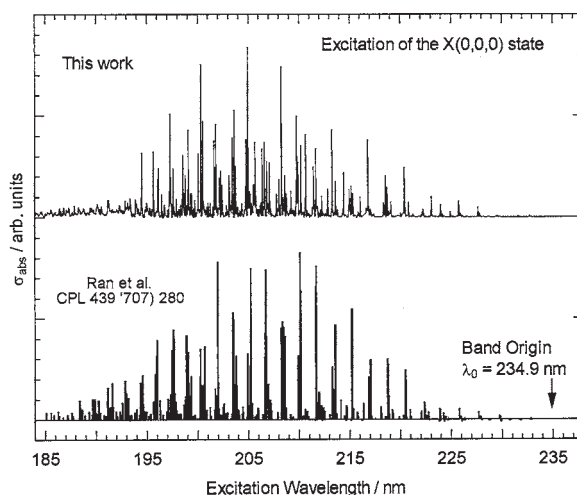


Fig.1: [266]の(000)状態からのX-C励起スペクトル（本研究は上側、Ranらの文献値は下側）

一方、C-X ケイ光スペクトルについては、Einstein の A 係数から求めた理論スペクトルを得たので、実測スペクトル[Parsons *et al.* Chem. Phys. Letters 320, 499 ('00)]と比較して **Fig.2** に示す。横軸は X 状態の(000)準位への遷移エネルギーを基準として、差をとっている。下から、それぞれ C 状態の(110), (200), (210), (220), (300)振動準位からのケイ光スペクトルであり、(110), (200)からのスペクトルは良い一致を示すが、変角振動が励起するにつれて FCF のエンベロープの一致が悪くなるのが解った。この原因については検討中である。

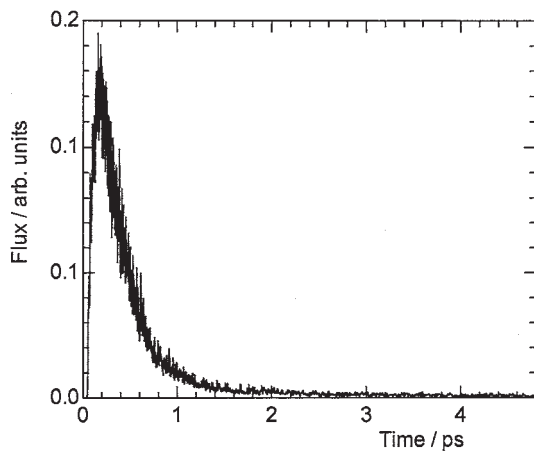


Fig.3: 計算領域から出るフラックス ; $R = 423$ pm で観測

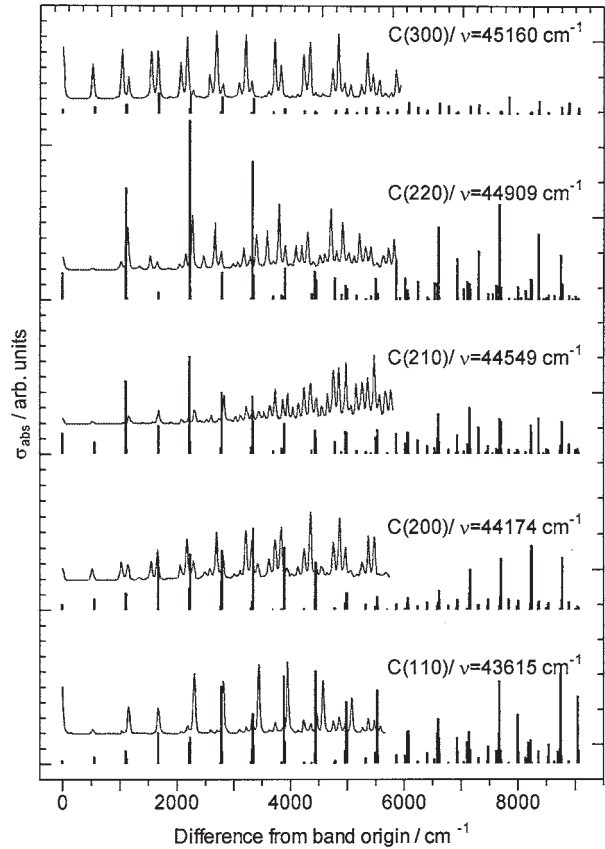


Fig.2: [266]の C-X 理論ケイ光スペクトル(line)と実測スペクトル(red)。

SO₂(X) → SO₂(C) → SO(X) + O 光励起解離過程

光吸収解離過程における同位体効果を調べるため実波束伝播法 (real wave packet propagation) による計算を行った。計算のグリッド数(N)と領域は、 $N_R = 251$, $R = 0-10 a_0$, $N_r = 219$, $R = 1.2-10 a_0$, (a_0 は Bohr 半径)であり、時間発展の各ステップは 0.024 fs である。 $R_{\text{abs}} = 8.0 a_0$, $r_{\text{abs}} = 8.0 a_0$ で波束を吸収した。波束の吸収点での [266] のフラックスを **Fig.3** に示す。重原子であること、前期解離であることから、かなりスローな

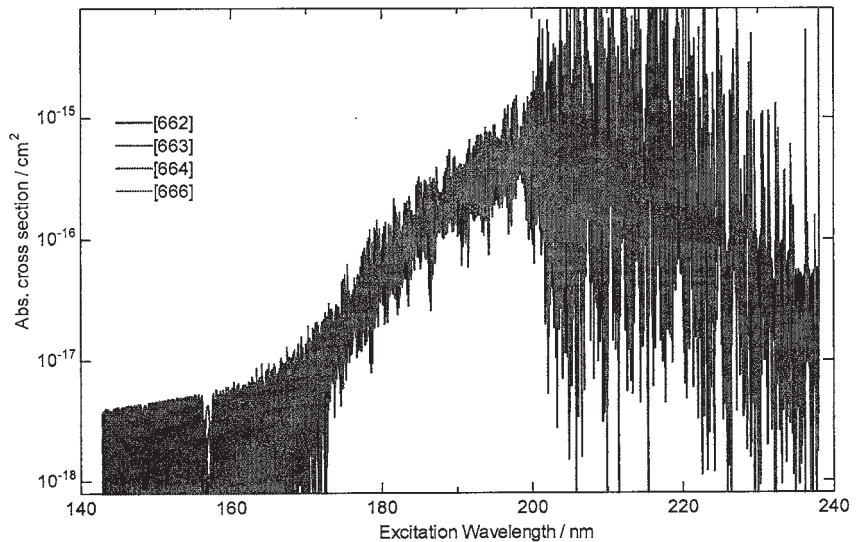


Fig.4: X(000)準位を初期波束とする [266], [366], [466], [666] の吸収断面積 (4.8 ps 後) の波長依存性。

解離過程であることが解った。

次に、4種の同位体分子、 $[266]$ 、 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [366]、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [466]、 $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ [666]、について 4.8 ps まで時間発展した波束から吸収断面積を $J=0,1$ について計算した。得られた吸収スペクトルを Fig.4 に示す。現在、さらに領域を広げて波束計算を継続中である。300 K における同位体効果を求めるため、(000), (010), (100), (020), (001) の 5 個の振動準位の断面積を求め、統計的分布を考慮して断面積を合成した。前期解離のため Fig.4 において 200 nm より短波長で解離を起こすと見積もられるので、155–200 nm における断面積(σ)から、重い同位体種の濃縮度(Enrichment factor)、 $\delta_{\text{isotope}} = \sigma_{\text{isotope}} / \sigma_{266} - 1$ の波長依存性を求め、さらに質量依存因子、 $\Delta_{366} = \delta_{366} - 0.508\delta_{466}$ 、および $\Delta_{666} = \delta_{666} - 1.943\delta_{466}$ を求めた。Fig.5 に $J=1$ について得られた three isotope プロットを示す。Fig.4 の断面積のグラフから予想されるように 175–200 nm の範囲では余り大きな同位体効果はみられなかったが、155–175 nm では質量非依存の同位体効果が現れた (図中の傾きが 3.4 の直線部分)。

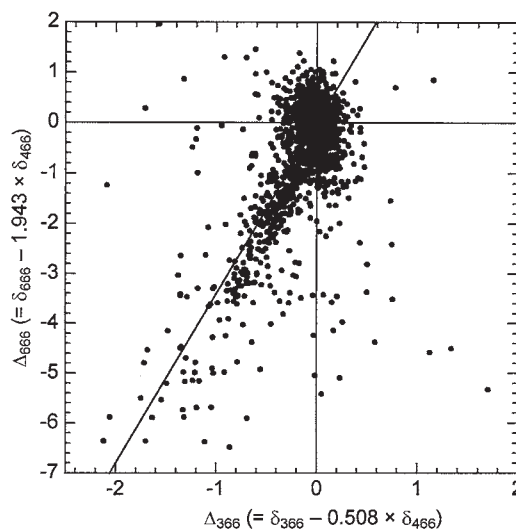


Fig.5: 300 K における $J=1$ 状態の $\text{SO}_2(\text{X}-\text{C})$ 励起解離における質量非依存同位体効果

H_2S と SO_2 の非断熱 PES

Jacobi 座標を用い $\text{H}_2\text{S}(\text{A}, \text{B})$ 、 $\text{SO}_2(\text{A}, \text{B})$ 、 $\text{SO}_2(\text{C}, \text{D})$ 状態についてそれぞれ 3200 点の原子配置について非断熱ポテンシャルエネルギーを計算した。ところが、 $\text{H}_2\text{S}(\text{A}, \text{B})$ 状態の非断熱結合項が計算地点でばらつきが大きいことや、文献値と違う値になる点が数多く現れて、なめらかな曲線を作れないという結果になっており、データを合成するのに非常に時間がかかっている。一方、 SO_2 のデータの合成は平成 21 年度に行う予定。

その他の計算結果

水素吸蔵物質の探査のため、(7,0)BN ナノチューブ (B 原子と N 原子それぞれ 7 個からリングを構成) の水素分子透過性を検討した。BN リングを 3 層重ねて両端を H 原子で終端したモデル分子を作成し、そのままの BNNT では水素分子が入らないので、入り口側リングの B 原子を C 原子に奇数個置換して、水素分子をリングの中心方向に接近させてポテンシャルエネルギー曲線を求めた。計算には基底関数 midi を使い、4 状態平均で MCSCF により MO を求めて、MRCI によりエネルギーを決定して、1 次元の透過確率を求めた。また、水素分子をリングの中心からずらして C 原子に接近させたときの変化、水素分子の結合距離を変えたときの変化を調べた。炭素 1 原子置換ではあまり有望な結果は得られなかったが、3 原子置換では基底状態と第 1 励起状態のエネルギー差やカップリングの大きさを適度に変えられることが解り、水素分子の運動エネルギーがあまり大きくなくとも透過できることが解った、

3 発表、出版実績または予定

- ★(1) 徳江、南部、第 24 回化学反応討論会 (2008 年 6 月, 札幌) 1P14。
- ★(2) 徳江、南部、第 24 回化学反応討論会 (2008 年 6 月, 札幌) 2P41。
- ★(3) 徳江、南部、第 2 回分子科学討論会 (2008 年 9 月, 福岡) 1P060。
- ★(4) Isotope effects in the photoexcitation of SO_2 in the 4.8–8.0 eV region; Tokue and Nanbu, Applied. Geochemistry (投稿予定)。

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、渡辺信嗣、山中剛志、渡辺新治（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) アセトンクラスタの軟 X 線分光に関する理論的研究

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

近年我が国においても爆薬(高エネルギー物質)によるテロの発生が起こることが現実問題として懸念され、大学や国の研究機関で具体的な対策として爆薬の検出及び処理に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、その対策の全ての基礎となる高エネルギー物質の起爆機構の分子レベルでの説明は、ノーベルがダイナマイトを発明して百年以上の月日が経過しているが、未だなされていない。高エネルギー物質の中でも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についてはさまざまな研究が行われており、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と in situ の計測が難しくいまだ詳しく説明されていない。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。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つい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。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(1 atm) から 0.5 GPa 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(1 atm) から 0.5 GPa 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おり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。更に

DATB の様な鈍感な高エネルギー物質を爆轟させる為には、プスターという特別な起爆装置を使う必要が有るが、その爆轟時の圧力は約 20 GPa とされている。上述した様な水素結合による安全システムが無ければ、20 GPa 以下で容易に爆轟するものと考えられる。

(2) アセトンクラスタの軟 X 線分光に関する理論的研究

軟 X 線による光化学反応の研究はサイト選択的励起が可能であるなどの特徴を利用して、特異な化学反応機構の開拓が期待されている。気相単分子では分子全体への分子内エネルギー緩和が速やかにおこりサイト選択的結合解離の観測が困難であるのに対し、凝縮系表面吸着分子は余剰エネルギーをうまく緩和できるパスの存在のため選択的結合解離が顕著であると考えられている。クラスタは両者の中間に位置し、気相単分子ではみられない新規化学反応の探索が期待される。最近 SPring-8 においてアセトンクラスタの軟 X 線による光解離過程の研究が行われた。本研究ではアセトンクラスタの内殻励起化学反応機構解明を目指し、クラスタの安定な構造の探索及び X 線吸収スペクトルの理論計算を行った。

クラスタの安定構造探索のため Gaussian03 を用いた。各クラスタの構造は MP2/cc-pVDZ レベルを用いて構造最適化および振動数計算を行った。得られた構造を用いて、X 線吸収スペクトルの計算を行った。さ

さらに軟 X 線吸収後の解離過程を追跡するため、内殻正孔動力学計算を行った。軌跡計算の time step を 0.5 fs として Newton の運動方程式を 20 fs 時間発展させた。なお吸収スペクトル計算と内殻正孔動力学計算には StoBe-DeMon を用いた。

図にアセトンクラスタ C 端の吸収スペクトルを示す。この度得られた吸収スペクトルは実験スペクトルの特徴をよく再現する。炭素端では、286.4eV 付近の $C(C=O)(1s) \rightarrow \pi^*(C=O)$ に帰属される第一ピークはクラスタを形成してもピーク位置はほとんど動かないが、288.5eV 付近の $C(CH_3)(1s) \rightarrow \sigma^*(CH)$ に帰属される第二ピークは水素結合の影響を強く受け、吸収強度が減少する。特に $\pi^*(C=O)$ の挙動の違いは、水素結合に直接関与する原子の違いが反映されているものと思われる。

3. 発表・出版実績または予定

★O. Takahashi et al, *Chem. Phys.*, **351**, 7-12 (2008).: T. Tokushima, O. Takahashi et al, *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 387-400 (2008).: L. G. M. Pettersson, O. Takahashi et al, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 249801 (2008).: ★O. Takahashi et al, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **82**(2) 272 (2009).: T. Tokushima, O. Takahashi et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1679-1682 (2009).: ★Y. Kohno et al, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 251-2560 (2009).: K. Yasunaga, O. Takahashi et al, *Proc. Comb. Inst.*, **32**, 453-460 (2009).: ★O. Takahashi et al, *Tetrahedron*, **65**, 3525-3528 (2009).

末澤, 河野ら, 第 19 回基礎有機化学討論会 (大阪, 2008): 浅見, 河野ら, 第 56 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟, 2008): 高橋ら, 第 2 回分子科学討論会 (福岡, 2008)

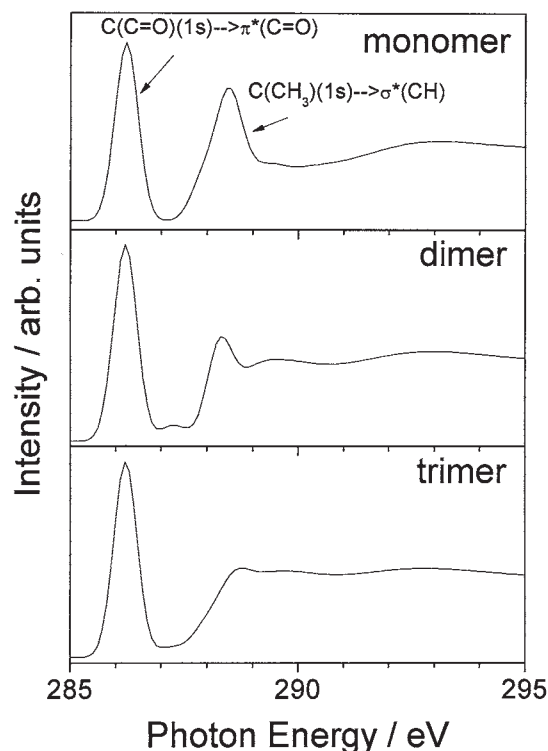


図 アセトンクラスタ C 端の X 線吸収スペクトル

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、Sergei Manzhos、三嶋謙二、石井啓策、藤田聡、大戸達彦、末永貴洋、二階堂文也（東大院工）

1 研究目的・内容

1.1 固体表面での電子移動と電子-フォノン相互作用（大戸、中村）

本研究では、表面電子移動における超高速ダイナミクスと非断熱相互作用の理解を目的とし、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第一原理計算を行い、表面物性と構造、非弾性電子トンネリングの理論構築を行った。

1.2 Nb ドープおよび W ドープしたアナターゼ型酸化チタンの構造解明（末永、神坂、山下）

ニオブ(Nb)原子でドープしたアナターゼ型 TiO_2 は、安全・低コスト透明電極材料として期待されている。本研究では、酸素欠陥(Vo)について、Nb ドープととの複合体生成機構を研究した。

1.3 不均一触媒反応の理解を目指した理論・計算手法の開発（藤田、二階堂、Manzhos、牛山）

不均一触媒反応の例として、ナノシート固体酸触媒におけるアルコールのエステル化反応と水酸化ルテニウムにおける 2 級アルコールのラセミ化反応を取り上げ、その反応機構の解明を目指し研究を行った。

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（大戸、中村）

金属表面フォノンモードとパイエルズ転移に伴う電荷密度波 (CDW) の関係について、In, Pb などの p-block 原子で被覆された Cu 表面を取り上げ第一原理計算 (VASP および SIESTA program 使用) による解析を行った。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、その非弾性トンネル伝導と分子対称性 (選択則) の理論を非平衡グリーン関数法による第一原理計算 (HiRUNE program) で検証した。

2.2. Nb ドープおよび W ドープしたアナターゼ型酸化チタンの構造解明（末永、神坂、山下）

第一原理に基づくバンド計算の手法をつかって、8 倍セル ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$) に最大 2 個までの Nb 原子 (W 原子)、更に同時に 2 個までの Vo を導入した構造について、最適化とエネルギーの比較を行った。(VASP 使用) 空間群の対称性に基づき、全ての独立なドープメント配置をサンプリングした。計算された電子密度に対し、Bader 解析を用いて原子の価電子状態を評価した。更に系全体を表現する古典力場関数の開発を試みた。

2-3. 不均一触媒反応の理解を目指した理論・計算手法の開発（藤田、二階堂、Manzhos、牛山）

我々は、ナノシート固体酸触媒が 2 次元の結晶構造を有するという特徴を活かし、量子化学計算 (Gaussian03) と周期境界条件下で密度汎関数法を用いて基底状態の電子状態を決定できるいわゆるバンド計算法 (VASP) を駆使して、ナノシート構造や表面での反応機構を理論的に解明した。水酸化ルテニウムに関しては、クラスターモデルを用いて、量子化学計算によりその反応機構を検討した。

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 (大戸、中村)

In, Pb, Bi 被覆 Cu(111)表面に対し、Fermi 面でのネスティングベクトルを第一原理計算から探索し、いずれの場合でもネスティングが起こることを初めて示すことができた。しかし、表面状態の電子構造と表面モードから、Bi の場合のパイエルス転移機構は In, Pb 被覆系とは異なることがわかった。さらに、表面モードに沿った実空間での解析により、Cu 系でのパイエルス転移では、W(001)表面パイエルス転移のような強結合、静的な Jahn-Teller 効果ではなく、強結合だが、動的な Jahn-Teller 効果でバンドギャップが開き転移が起こっていることを計算により示すことができた。一方、分子電気伝導として、架橋に D_{2h} 対称構造での BDT 分子を選び、その IETS を計算した結果、非弾性電流によるトンネル分光において、IR よりも Raman 分光の選択則に相関が高いことが示された。

3-2. Nb ドープおよび W ドープしたアナターゼ型酸化チタンの構造解明 (末永、神坂、山下)

計算の結果、複数の Nb と Vo を含む単位セルに、エネルギー的に安定なものが見つかった。しかし異なる構造をもつ単位セルが同程度のエネルギー安定化を示すなど、構造とエネルギー安定化に単純な規則は見いだせなかった。Bader 解析の結果も、Nb 原子の価数は配位した酸素数で決まっており、何らエネルギー安定化に特徴的な電子分布は見出せなかった。Nb_{Ti} と Vo の複合体生成は、何らかの特徴的な構造が役割を果たしているのではなく、構造全体がもつ微妙な化学結合の歪み具合で決まると考えられる。一方、W ドープ系では、W 原子と Vo に強い結合が見られた。この結合は複数の W と Vo が隣接した場合にも共通しており、実験で議論されているクラスタリングの証左と言える。

3-3. 不均一触媒反応の理解を目指した理論・計算手法の開発 (藤田、二階堂、Manzhos、牛山)

ナノシート固体酸触媒に関しては、実験事実を再現するモデルを構築することができた。表面でのプロパノールの脱水反応に関しては、隣り合う 2 つのサイトがブレンステッドの意味で酸点と塩基点になっており、協奏的に水素の移動が起こり、反応が進むことを示した。また、水酸化ルテニウムに関しては、量子化学計算を用いて反応機構を検討した。活性化エネルギーや電荷等、実験で得られているデータをほぼ再現することから、提案した反応機構の妥当性を示せたと考えている。

4 発表、出版実績または予定

4.1 出版 (一部のみ抜粋)

- ★[1] H. Nakamura *et al.* *Phys. Rev. B.*, **78**, 235420 (2008)
- ★[2] A. Nojima, K. Yamashita, and B. Hellsing, *Phys. Rev. B*, **78**, 035417 (2008)
- ★[3] A. Nojima, K. Yamashita, and B. Hellsing, *Appl. Sur. Sci.*, **254**, 7938 (2008).
- ★[4] T. Hitosugi *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **1**, 111203 (2008)

4.2 発表 (一部のみ抜粋)

- (1) Nojima, Yamashita, Hellsing, "Electron-Phonon Coupling and Surface Electronic States of Cs/Cu(111)", WATOC08, Sept. 14-19 2008, Sydney (Australia)
- (2) 神坂 英幸 他, "第一原理計算を用いた Nb ドープしたアナターゼ型酸化チタンの構造と物性に関する研究" 第 11 回理論化学討論会、慶応大学 2008 年 5 月 23 日、矢上
- (3) 神坂 英幸、末永 貴洋、山下 晃一"酸化チタン系透明導電体の第一原理計算"、日本コンピュータ化学会、2008 年 9 月 27-28 日、高知

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

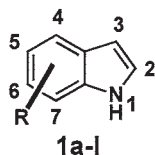
Theoretical Evaluation of Structures and Energetics of Molecules Relevant to Reactions and Molecular Architecture

○大和田智彦, 辻 俊之, 尾谷優子, 堀 徹治, 槇野友美, 安達備平, 細谷昌弘
(東京大学大学院薬学系研究科)

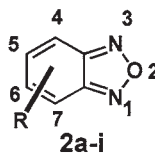
1 研究目的, 内容

分子軌道計算を用いた励起構造の解析

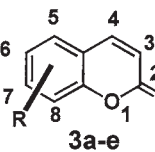
【背景と目的】 蛍光法は高感度であることから, 有機化学・メディシナル化学・分子生物学・分析化学など幅広い分野で利用されている。しかし, これまでにさまざまな骨格の蛍光団が報告され, かつ利用されているにもかかわらず, その蛍光特性や吸収特性を一般性を持って非経験的に予測することは, 励起状態の計算のアルゴリズムの未確立により不可能であった。そのため物質を有機合成的に合成して初めてその光特性(吸収および蛍光特性)を知ることになり, 物質のデザインや機能性分子への展開の大きな障害となっている。しかし近年, 励起状態に関する計算法がいくつか確立されつつあり, 物質の構造から, 蛍光過程に関するパラメータ(励起波長・蛍光波長など)の予想が可能となりつつある。本研究では, 複数の分子軌道計算法を用いて, ヘテロ原子を有する芳香環型蛍光団の吸収・蛍光過程に関するパラメータを算出し, 非極性溶媒中で実測した実験値と比較することにより適切な計算方法を評価し, その計算法を用いて蛍光過程における電子の移動や励起状態の構造などを解析することを目的とした。



a: H e: 5-OMe i: 5-CN
b: 3-Me f: 5-OH j: 5-Cl
c: 2,3-Me₂ g: 5-Me k: 5-F
d: 2-Et,3-Me h: 5-NH₂ l: 5-COOH



a: 4-NMe₂ e: 5-NMe₂
b: 4-NH₂ f: 5-NH₂
c: 4-SMe g: 5-SMe
d: 4-NHCOMe h: 5-OMe
i: 4-NHMe,7-NO₂(NBD-NHMe)



a: 3-COMe d: 7-OH
b: 3-COOH e: 7-OMe
c: 3-COMe

2 研究方法, 計算方法

Gaussian 03 プログラムを用いて TDDFT その他の計算を行った。詳細は下に記す。6-31+G(d)を basis set に用い, 基底状態の最安定化構造は DFT(B3LYP または PBE0)を用いて算出し, S₁ 励起最安定構造は CIS もしくは TD(Time-dependent)DFT(B3LYP または PBE0)を用いて構造最適化を行った。励起エネルギーの算出には, TD(Time-dependent)DFT もしくは SAC-CI を用いた。以下の略号を用いる: S=SAC-CI; B= DFT(B3LYP); P= DFT(PBE0); TB=TDDFT(B3LYP); TP=TDDFT(PBE0)。

3 研究成果

3.1. 適切な励起過程計算法の評価

ヘテロ原子を有する芳香環型蛍光物質 **1-3** における第一シングレット励起過程 (S₀→S₁) の最適な計算法の決定には以下のパラメータを用いた。吸収過程については, 振動状態を考慮しない 0-0 遷移を仮定して, 最安定基底構造から vertical な S₀→S₁ 遷移を算出した。吸収過程においては振動子強度 (Oscillator strength, f 値) も考慮し f 値が zero ではないシングレット遷移を採用した。すなわち, 吸収過程において S₀→S₁ の振動子強

度 f 値がゼロの場合は、当該遷移は存在せず、振動子強度がゼロではない $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移等を最初の遷移と考えて用いた。実験的には、vertical な $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は最長吸収波長に対応する。実測の吸収スペクトルには、振動状態による吸収ピークの分裂も存在し、また吸収の重なりもあるため、実験的な最長吸収波長のアサインには曖昧性が有る点を指摘しておく。蛍光過程においても、振動状態を考慮しない 0-0 遷移を仮定して、最初のシングレット遷移を採用した。蛍光過程は、本来は $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移であるが、計算上は、 S_1 ポテンシャル面の最安定構造への吸収過程として算出される（ここでも vertical な遷移を仮定しているため）。また、仮想的な 0-0 遷移を算出しているため、振動子強度 (Oscillator strength, f 値) の値が何を意味するのか曖昧なため、 f 値がゼロもしくは限りなくゼロに近い場合でも最初のシングレット遷移を採用した。緩和を経て S_1 状態の振動順位がゼロ ($n=0$) になることは妥当であるが、 S_0 においては振動状態が励起した状態への遷移も可能なためである。これは実験的には最短蛍光波長に対応する（多くの化合物において最短蛍光波長と最大蛍光波長 ($\lambda_{\max}(\text{em})$) は一致するが、必ずしもそうではない)。実験的に最大蛍光波長領域の異なるインドール誘導体(1)、ベンゾフラザン誘導体(2)、クマリン誘導体(3)について、いくつかの計算法により算出された吸収・蛍光波長と、実際に合成し、測定して得られた吸収・蛍光波長との誤差(MAE(Mean Absolute Error))によって計算法の妥当性を評価した。計算は気相中 ($\epsilon=1.0$) に対応し、実測はシクロヘキサン中で行い、シクロヘキサンは非極性溶媒 ($\epsilon=2.0$) のため、その励起構造は対応するものと仮定した。

3.2. 吸収スペクトル (右図上)

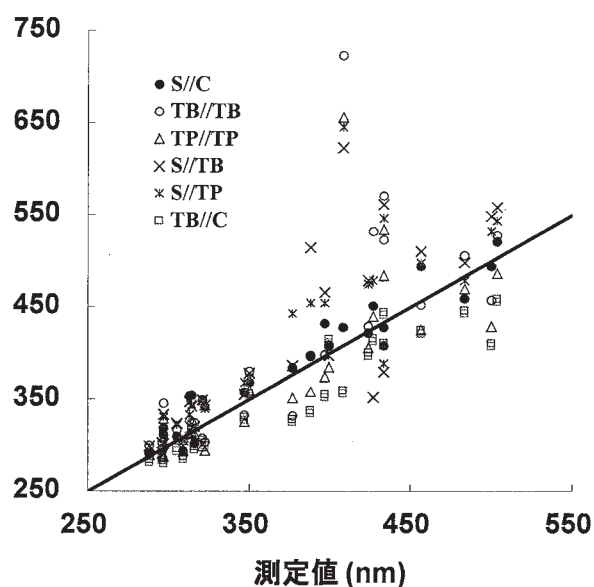
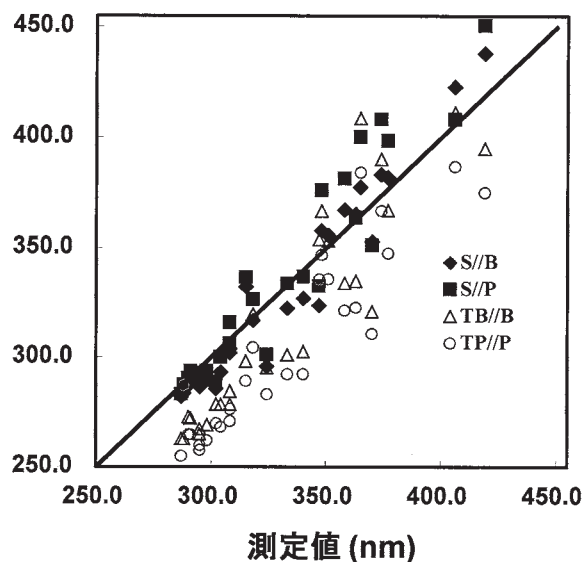
SAC-CI による励起エネルギーの評価は TDDFT のそれよりも優れている。SAC-CI によるエネルギー評価は、B3LYP または PBE0 どちらの DFT 最適化基底構造を用いても大差ない。

3.3. 蛍光スペクトル (右図下)

HF レベルである CIS を用いた励起構造が優れている点、吸収スペクトルで良い一致を見た SAC-CI による励起エネルギー計算の組み合わせが最も実測値を再現した。遷移に関与する分子軌道図や構造の詳細な比較から、TDDFT は遠隔距離の電子相互作用を適切に表現できないためある種の励起構造の記述には不適切であると考察された。基底状態の DFT の有用性は確立されているが TD-DFT の有用性については今後の検討が必要である。

4 発表, 出版実績または予定

★T. Tsuji; M. Onoda; Y. Otani; T. Ohwada; T. Nakajima; K. Hirao *Chemical Physics Letters*, 2009, 473, 196-200.



バクテリオロドプシンの光サイクルの分子動力学

Molecular dynamics simulation of the photocycle of bacteriorhodopsin

○倭 剛久、木村明洋、渡辺宙志、都築峰幸、山下あゆ美 (名古屋大学理学研究科)

1 研究目的、内容

バクテリオロドプシンは光駆動プロトンポンプであり、ミオグロビンとならんでもっともよく研究がなされている。光吸収により光サイクルが開始され、K, L, M, N, O中間体を経てもとの構造に戻る。その分子論的な過程はさまざまな実験的手法で解析されている。ところが光サイクルの後半、O中間体に関しては実験的な解析が困難であり、その立体構造は明らかになっていない。O中間体の立体構造はプロトンポンプの完全な理解のために重要である。そこで、われわれは、分子動力学シミュレーションをもちいて、バクテリオロドプシンのO中間体の立体構造を理論的にモデリングすることを目的とした研究を遂行する。さらにスピンドラベル法などの実験結果と比較することにより、精密なモデリングを目指す。膜タンパク質は実験的な構造決定が水溶性蛋白質とくらべて困難である。しかし、全ゲノムの25%を占める膜タンパク質は生物にとって重要な機能を担っているものが多い。また、近年創薬のターゲットとしてGPCRに注目が集まっており、ウシロドプシンについてイカロドプシンの立体構造もあきらかになった。そのような背景から、精密な膜タンパク質のモデリングは今後ますます重要になっていくと考えられる。

2 研究方法、計算方法

1. 紫膜の構築

天然の脂質分子を含んだ精密な紫膜モデルを構築する。バクテリオロドプシンの光サイクル後半では、各モノマーの膜貫通領域が大きく構造変化することが指摘されているため、精密な膜モデルは重要である。明順応型バクテリオロドプシンの基底状態モデルを構築する。

2. 酸性状態のモデリング

バクテリオロドプシンの酸性状態の構造が解かれている。また、基底状態モデルと酸性状態モデルは本質的に解離性アミノ酸残基のプロトン化状態のみが異なっていると考えられる。このことは、基底状態モデルとO中間体モデルにも当てはまるため、酸性状態のモデリングに成功すれば、同じ手法でO中間体のモデリングも実行できることを意味する。そこで、熱力学的摂動法を用いて、プロトン化状態を徐々に変化させることにより、酸性状態のモデリングを実行する。酸性状態のX線構造とモデル構造を比較する。

3. O中間体のモデリング

同様に、バクテリオロドプシンのO中間体をモデリングする。そして、O中間体に関する実験データとモデル構造との整合性を検証する。計算にはおもにGROMACSプログラムを用いる。

3 研究成果

30年来の謎をあきらかに一生体イオンポンプの構造未知の中間構造の予測計算に成功— バクテリオロドプシン(bR)は紅色光合成細菌の紫膜に含まれる光駆動プロトンポンプである。レチナールを結合した7回

膜貫通型ヘリックス構造を有しており、光エネルギーを吸収してレチナールが光異性化反応を起こすことでプロトン細胞質側から細胞外側へ輸送することでプロトンの濃度勾配をつくり出し、化学的エネルギーを蓄積する。bR は光吸収の後、いくつかの中間体(K,L,M,N,O)を経てもとの構造にもどることが知られている。bR の詳細な立体構造はよく調べられており、とくに初期中間体のX線結晶解析もおこなわれている。ところが、最後の中間体構造 (O-中間体) は構造解析が困難であり、その原子レベルでの構造情報は未だ得られていない。そこで、われわれは、bR の光反応前の構造を鋳型にして O-中間体の構造を計算機的に予測した。bR 状態と O-中間体では2つのアミノ酸のプロトン化状態が異なっている。精密な紫膜環境のモデルに bR の初期状態の構造を配置して、bR の単量体あたり 5.4 ナノ秒の分子動力学シミュレーションを実行した。シミュレーションの間、2つのアミノ酸のプロトン化状態を注意深く徐々に変えていくことで、O-中間体のモデル構造を作成することに成功した。その結果、細胞外側のヘリックスの部位に大きな構造変化を観測した。この結果はスピンドラベル法による測定とも辻褄があっている。さらに、レチナール近傍から細胞外側にわたる分子内水分子の分布が O-中間体では連続的な分布に変化していた。分子内部の水が連続的に分布することで水素結合ネットワークがレチナール近傍から細胞外側まで連続的につながる。この水素結合ネットワークを経由して効率的なプロトン移動が可能になると考えることができる。なお、本研究結果は *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* に掲載されており、プロトン移動の動画ファイルは <http://www3.interscience.wiley.com/journal/121394113/supinfo> でみることができる。

4 発表、出版実績または予定

Ayana Tomita, Tokushi Sato, Kouhei Ichihyanagi, Shunsuke Nozawa, Hirohiko Ichikawa, Matthieu Chollet, Fumihiko Kawai, Sam-Yong Park, Takayuki Tsuduki, Takahisa Yamato, Shin-ya Koshihara, and Shin-ichi Adachi, Visualizing breathing motion of internal cavities in concert with ligand migration in myoglobin, *Proceedings of the National Academy of Sciences of U.S.A.*, **106**: 2612-2616, (2009).

★ H.C. Watanabe, T. Ishikura, T. Yamato, Theoretical modeling of the O-intermediate state of bacteriorhodopsin, *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics* **75**: 53-61, (2009)

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

★ 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)

“Energy flow pathways in PYP”, T. Yamato, in *Energy flow in proteins: Computational strategies to explore signaling, energy redistribution and heat flow*, Eds. D. Leitner, and J. Straub, Taylor and Francis/CRC Press, (in press)

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

○齋藤 晋、是常 隆、山上 雄一郎、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) カーボンナノチューブの電子構造の詳細解明
- (2) 最近、単離がなされつつある比較的細いナノチューブ固体相に関する、圧力一定分子動力学手法を用いた圧力誘起構造相転移予測研究
- (3) ナノカーボン系で得られる新 sp^3 構造の、Si、Ge 系への拡張可能性の研究

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、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ている。

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。その際、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のである。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、この様な要請を満たす、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

○ カーボンナノチューブの電子構造の詳細解明

1991年に発見されたカーボンナノチューブは、その直後、直径や螺旋度に依存して、金属から半導体まで多様な伝導特性を示すことが理論的に予測された。そして、この様な電子伝導特性における特異性と重要性は、7年後に、STM/STS実験で実証された。他方、電子構造の定量的理解、即ち、個々のナノチューブの仕事関数、バンドギャップ、フェルミ波数（金属の場合）などの重要な物性値は、まだ十分な精度で得られていない。これは、直径と螺旋度が均一な試料がまだ得られていないためである。そのため、第一原理計算による物性値の予測が、非常に重要となっている。

これまで、いわゆるジグザグナノチューブ系に関しては、第一原理電子構造研究による系統的な電子構造予測が行われてきたが、今回、フェルミ準位で2状態が交差するという特異な電子構造を持ついわゆるアームチェアナノチューブに関して、波数空間でのサンプリングを稠密に取ることにより、その構造最適化と電子構造解明に成功した。

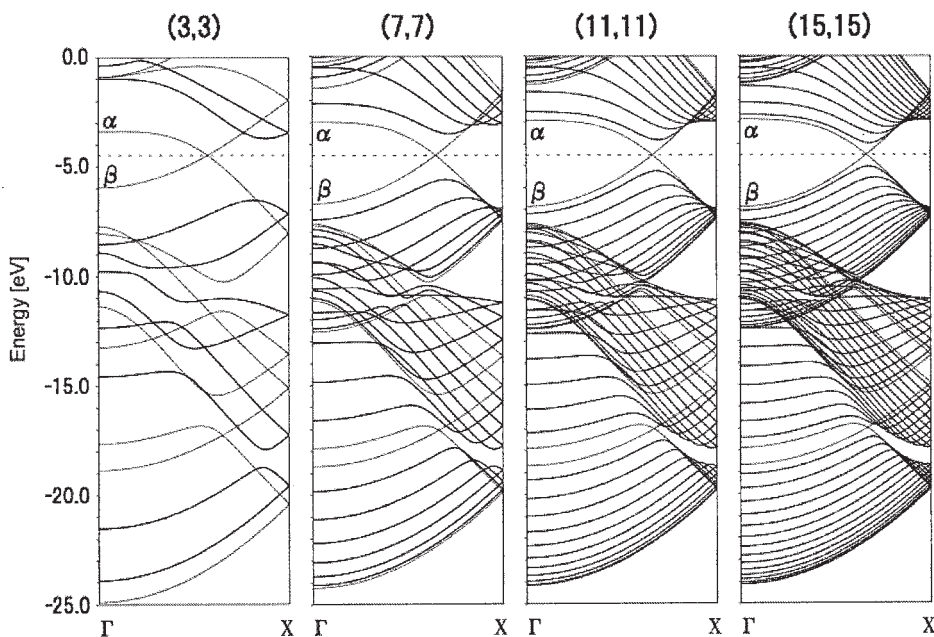


図1 アームチェアナノチューブの電子構造。細いチューブになるにつれて、フェルミ波数が減少することが分かる。

図1から分かるように、アームチェアナノチューブでは、フェルミ準位の深さ（仕事関数）が、直径によらずに一定であること、他方、フェルミ波数は、細いチューブになるほど、その値が小さくなっていくことが分かる。さらに興味深いことに、仕事関数およびフェルミ波数の定量的な値の見積には、原子配置、即ち構造最適化が重要であることも、合わせて判明した。

○ 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

カーボンナノチューブ試料における直径と螺旋度の制御は、分子性物質であるフラーレンと異なり「単離」プロセスが困難であることから、これまであまり進展がなかったが、最近、ようやく金属と半導体の分離と直径制御を組み合わせ、その進展が得られつつある。その中で、アームチェアナノチューブに近い螺旋度のチューブが比較的多く合成されることが判明した。そこで、圧力誘起構造相転移研究の対象として、アームチェアナノチューブおよびそれに近いナノチューブからなる系を選び、その相転移研究を推進した。その結果、比較的細いアームチェアナノチューブでは、一層のグラファイト（グラフェン）を細い幅で切り出した、いわゆるナノリボンの集合体と見なすことのできる系（ナノリボン固体）に相転移することが判明した。ナノリボン系は、現在、非常に注目を集めているナノカーボン系であり、大変興味深い結果と位置づけられる。他方、アームチェアに加えてアームチェアに近いナノチューブが混在する系については、全く異なる相転移を示すことが確認された。ナノチューブ固体の研究において、螺旋度制御が非常に重要であることを示す結果である。

○ ナノカーボン系で得られる新 sp^3 構造の、Si、Ge 系への拡張可能性の研究

ナノカーボン系において実現される様々な新構造の中で、主に sp^3 混成軌道原子からなる構造の場合、実は同族の元素である Si および Ge によっても、その構造が実現される可能性が高い。我々は、以前、まさに sp^3 混成軌道原子のみからなる体心正方晶炭素固体 (bct C₄) を(10,10)アームチェアナノチューブの圧力誘起構造相転移研究から得ているので、Si および Ge からなる同じ構造体 (bct Si₄, bct Ge₄) の物性予測とその合成可能性を研究した。その結果、ともに非常に安定な系であり、新物質としてその合成が期待されることが判明した。bct Si₄ は、ダイヤモンド構造を取る通常の Si よりもギャップの小さな半導体、そして、bct Ge₄ は、非常に興味深いことに、半金属となることが予想される結果である (図2)。

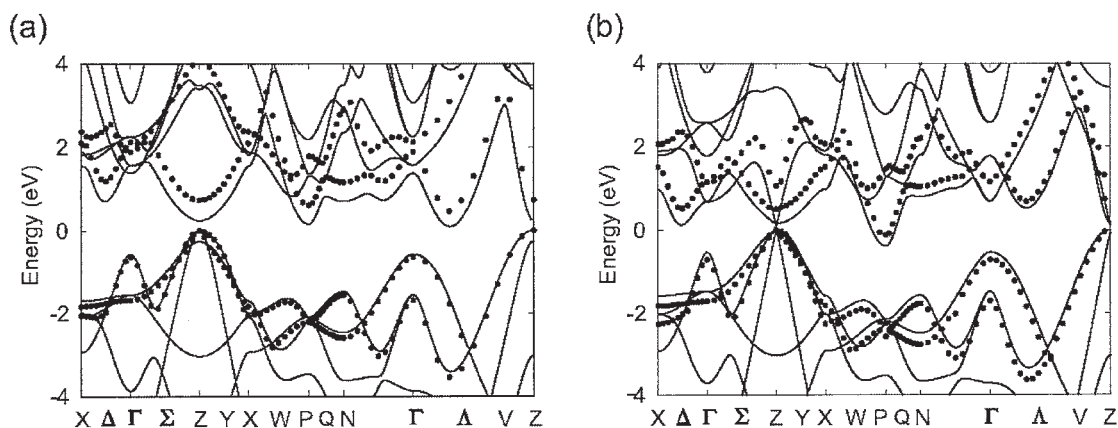


図2 (a) bct Si₄ および(b) bct Ge₄ の電子構造。

4. 発表・出版

国際会議招待講演：

- 1 ★ 齋藤 5th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube (釜山, 2008年11月)
- 2 ★ 齋藤 Computational Science Workshop 2008 (Tsukuba, 2008年12月)
- 3 ★ 齋藤 International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics (Tokyo, 2009年2月)
- 4 ★ 齋藤 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures (Austrial, 2009年3月)
- 5 ★ 齋藤 Frontiers in Condensed Matter Physics and Nanoscience: A Symposium in Honor of the 60th Birthday of Steven G. Louie (Berkeley, 2009年3月)

国内招待講演：

- 1 ★ 齋藤 第69回応用物理学会学術講演会・シンポジウム (春日井市, 2008年10月)

国際会議発表：

- 1 ★ 櫻井、齋藤 International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics (Tokyo, 2009年2月)
- 2 ★ 加藤、齋藤 International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics (Tokyo, 2009年2月)
- 3 ★ 山上、齋藤、International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics (Tokyo, 2009年2月)
- 4 ★ 是常、齋藤 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: (Austrial, 2009年3月)
- 5 ★ 櫻井、齋藤 Frontiers in Condensed Matter Physics and Nanoscience: A Symposium in Honor of the 60th Birthday of Steven G. Louie (Berkeley, 2009年3月)
- 6 ★ 加藤、齋藤 Frontiers in Condensed Matter Physics and Nanoscience: A Symposium in Honor of the 60th Birthday of Steven G. Louie (Berkeley, 2009年3月)

国内会議発表：

- 1 ★ 齋藤、 2 ★ 山上、齋藤、 3 ★ 櫻井、齋藤、 4 ★ 加藤、齋藤
第35回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2008年8月、東京)
- 5 ★ 是常、齋藤、 6 ★ 齋藤、是常、 7 ★ 加藤、齋藤、 8 ★ 櫻井、齋藤、 9 ★ 山上、齋藤
- 10 ★ 松平、是常、齋藤、その他、 11 ★ 藤本、是常、三宅、齋藤、押山、
日本物理学会2008年秋季大会 (2008年9月、盛岡)
- 12 ★ 櫻井、齋藤 第22回ダイヤモンドシンポジウム (2007年11月、長岡)
- 13 ★ 是常、齋藤、 14 ★ 櫻井、齋藤、 15 ★ 加藤、齋藤、 16 ★ 山上、齋藤、
第37回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2009年3月、名古屋)
- 17 ★ 山上、齋藤、 18 ★ 齋藤、是常、梅本、 19 ★ 是常、齋藤、 20 ★ 加藤、齋藤、
- 21 ★ 加藤、齋藤、 日本物理学会第64回年会 (2008年3月、東大阪)

論文：

- 1 ★ 是常、齋藤 Physical Review B **77**, 165417 (2008)
- 2 ★ 村田、是常、齋藤ほか Physical Review Letters **101**, 027002 (2008)
- 3 ★ 藤本、是常、齋藤、三宅、押山 New Journal of Physics **10**, 083001 (2008)
- 4 ★ ドウ、齋藤、Zhang、Materials Research Society Symposium Proceedings **1038**, 1038-O05-07 (2008)
- 5 ★ 是常、齋藤 Science and Technology of Advanced Materials **9**, 044203 (2008)

著書：

- ★ 齋藤、Zettl “Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene” (Elsevier, Amsterdam, 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、常盤浩太郎、山本拓磨、畑中美穂、高橋博一、前川智亮、松岡貴英、岩井 敦、太田悠介 (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。ここでは前者に関する最近の基礎研究について述べる。

2 研究方法、計算方法

g03, gamess などの応用ソフトを利用しながら、複素座標法やスピン軌道CI法の計算アルゴリズム、プログラミングは、独自に開発、作成してきた。

3 研究成果

3.1 緒言。 光イオン化過程は、量子論の発達の契機となった光電効果の微視的過程であり、原子、分子、クラスターなどから放出される光電子は、その母体の電子状態に関する詳細な情報を含んでいる。近年の放射光技術の発展により、非常に高分解能のスペクトルが得られるようになり、さらに極短時間の時間分解を可能とする光電子分光法も開発されるなど、その微視的理解は益々重要になってきた。光イオン化断面積は以下の式で与えられる。

$$\sigma(\omega) \equiv \frac{4\pi^2}{c\omega} \left| \langle \Phi_E | \sum_i \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_i | \Phi_0 \rangle \right|^2 \quad (1)$$

この表式は双極子演算子として velocity gauge を用いたもので、 Φ_0 は始状態の束縛状態波動関数、 Φ_E は終状態の連続状態波動関数。 ω は入射光の角振動数、 c は光速、 $\hat{\mathbf{e}}$ は光の偏向方向の単位ベクトルである。水素原子の $1s \rightarrow kp$ チャンネルの光イオン化で、 Φ_0 に対応する $1s$ 軌道と Φ_E に対応する kp 軌道の動径波動関数を図1に示した。 $1s$ 軌道と比較して、 kp は激しく振動し遠方まで大きな振幅を持っている。このような連続状態の波動関数を正確に表現するには膨大な数の基底関数が必要である。これによる計算量の増加と基底関数そのものの構築の困難さのため、分子に応用可能でかつ電子相関を十分取り扱える方法の確立は困難であった。現在でも量子化学による光イオン化過程の計算は、多くの場合、イオン化エネルギー等、スペクトルのピーク位置に関する情報を得るにとどまっており、光イオン化断面積の絶対値やスペクトル形状に関する物理量を定量的に計算する手法の開発が望まれる。光イオン化断面積の計算において本当に必要な量は、光イオン化断面積の値を決める式(1)内の遷移モーメントの行列要素である。

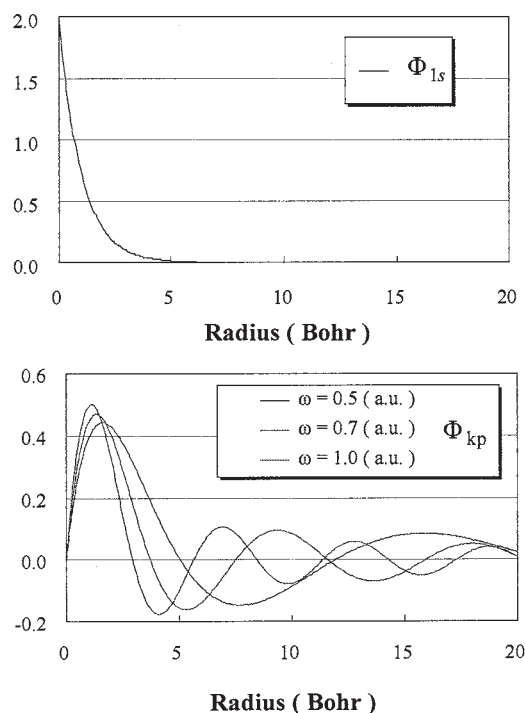


図1. H原子の動径波動関数 $1s$ (上) kp (下) 下図 ω は、光子エネルギー

$$\langle \Phi_E | \sum_i^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_i | \Phi_0 \rangle \quad (2)$$

この行列要素の値は始状態の波動関数にも依存し、図1で1s軌道の振幅が実質的に0になる領域では、kp軌道の振幅が遷移モーメントに与える寄与は無視できる。実際に式(2)の行列要素の被積分関数の動径成分を描いてみると、図2のようになり、積分値に寄与するのは1s軌道が広がっている領域とそれ程変わらない。そこで本研究では、「光イオン化断面積の計算に必要な領域においてのみ連続状態の波動関数を表現し、基底関数の数を大幅に削減することで、一般分子への応用を可能にする」という方針の下、これを実現する方法として、複素基底関数法と振動数依存分極率の変分的安定性を利用した基底関数の最適化計算法を開発した。この方法により、「基底関数の増加」と「基底関数の構築」という問題を同時に解決する。

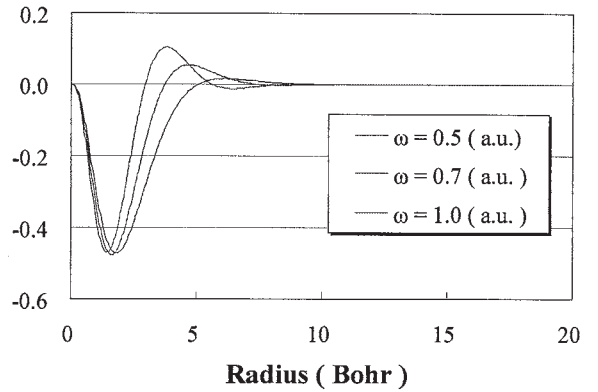


図2. H原子(1s→kp) 遷移モーメントの被積分関数の動径成分

3.2 理論 光イオン化断面積 $\sigma(\omega)$ と振動数依存分極率 $\alpha^-(\omega)$ の虚部の間には

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \alpha^-(\omega) \quad (3)$$

の関係がある。この $\alpha^-(\omega)$ は、1次の時間依存摂動論から

$$\alpha^-(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \langle \Phi_0 | \mu \frac{1}{H - E_0 - \omega - i\varepsilon} \mu | \Phi_0 \rangle \quad (4)$$

と与えられるものである。ここで H は原子、分子の電子 Hamiltonian、 E_0 は始状態のエネルギーを表す。また μ は双極子演算子 \mathbf{D} における偏向方向の単位ベクトル $\hat{\mathbf{e}}$ 成分で $\mu = \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{D}$ である。 $\alpha^-(\omega)$ を H に対する近似固有関数 Φ_i を用いて展開近似した表式は以下ようになる。

$$\alpha^-(\omega) \approx \sum_i \frac{\langle \Phi_0, \mu \Phi_i \rangle \langle \Phi_i, \mu \Phi_0 \rangle}{E_i - E_0 - \omega} \quad (5)$$

通常の実数基底関数を用いた場合、右辺は常に実数値となり $\sigma(\omega)$ として有限の値を与えない。展開近似を用いて $\alpha^-(\omega)$ の虚部を求める方法として、本研究では、複素基底関数法による表式

$$\alpha^-(\omega) \approx \sum_i \frac{(\Phi_0, \mu \Phi_i)(\Phi_i, \mu \Phi_0)}{E_i - E_0 - \omega} \quad (6)$$

を用いた。ここで丸括弧は、動径座標に関しては複素共役を取らないことを示す。また Φ_i を表現するための基底関数として、その軌道指数が複素数のものを用いる。式(6)の表式を用いることで、通常の量子化学計算と同様に自乗可積分関数のみを用いて $\sigma(\omega)$ を計算することができる。

さらに本研究では $\alpha^-(\omega)$ の変分的安定性に注目した。(6)の $\alpha^-(\omega)$ は、次の汎関数

$$\alpha[\chi, \chi'] = (\mu \Phi_0, \chi) + (\chi', \mu \Phi_0) - (\chi', (H - E_0 - \omega)\chi) \quad (7)$$

の停留点における表現としても与えられる。ここで χ と χ' は試行関数である。この性質により $\alpha^-(\omega)$ を表現する基底関数の複素軌道指数を各 ω 毎に最適化することができる。ここで最適化とは複素軌道指数に対する $\alpha^-(\omega)$ の1次の微分係数が0となるような複素軌道指数の値を求めることである。

3.3 計算方法 独立に最適化される複素軌道指数のうち i 番目のものを ζ_i とする。全ての ζ_i に対して

$$\partial \alpha^-(\omega) / \partial \zeta_i = 0$$

を満たす $\{\zeta_i\}$ を見つけるために Newton-Raphson 法を用いた。1次微分 $\partial \alpha^-(\omega) / \partial \zeta_i$ 及び2次微分 $\partial^2 \alpha^-(\omega) / \partial \zeta_i \partial \zeta_j$ は、水素原子以外の場合、差分近似により求めた。水素原子の場合の1次微分は解析的な

表式を用いた。

また2電子系以上の系で Φ を表現する方法として、光電子が別の電子から受ける相互作用をクーロン及び交換相互作用演算子で表現するSTEX法、あるいは、光イオン化の始状態及び終状態の対称性を満足するすべての1,2電子励起配置関数で展開する配置間相互作用(SDCI)法を用いた。

3.4 水素原子の光イオン化断面積とHeの直接イオン化への応用

水素原子の様々な光イオン化チャンネルに対する断面積の計算を行いStobbeの解析解[1]との比較を行った。ここでは、 $1s \rightarrow kp$ に対する結果を図3に示す。 kp に対してSlater型の複素2p基底関数(2p-cSTO)或いはGauss型の2p基底関数(2p-cGTO)を1個用いた場合、共に広い光子エネルギーの領域で解析解と良く一致する結果を得た。

他のチャンネルに対しても1,2個の複素基底関を用いるだけで解析解とよく一致し、最適化計算により連続状態 kp の波動関数の情報を光子エネルギー依存性も含めて効果的に抽出できることが分かった。

また、図3の結果と同様にcSTO、cGTOのどちらを用いても同程度の精度が得られた。cSTOの持つ正しいcusp条件や一定波長で振動する性質は重要ではなく、一般分子への適用が容易なcGTOを個数を増やすことなく用いることができる。これは波動関数の形そのものよりも、光イオン化断面積に関する振動数依存分極率の変分原理に注目した本手法の特徴である。

Heの光イオン化($1s:(1s)^2 \rightarrow 1P(1s)^1(kp)^1$)にも応用し、 kp を表現するための2個の2p-cGTOを同時に最適化することで広い光子エネルギー領域で正確な断面積を得た。

3.5 He, Beの自動イオン化

多電子系では、イオン化閾値よりも高いエネルギー領域に、複数の電子が励起した多電子励起状態が存在する。電子相関効果によって、これらの状態への1光子励起も可能である。また、多電子励起状態と同程度のエネルギーを持つ連続状態との間には、電子相関による相互作用が存在し、多電子励起状態を経由したイオン化過程もイオン化断面積に寄与する(自動イオン化)。

このような多電子励起状態の例としてHeの2電子励起状態が存在する領域で、光イオン化断面積を計算した。

始状態と2電子励起状態を記述するために実数基底関数18s16p4d1f GTOsを用いた。さらに連続状態を記述するために2p-cGTOを1個加えた。電子状態はSDCI計算により求め、2p-cGTOの複素軌道指数1個のみ最適化した。その結果、図4に示したように60eV付近でのRydberg系列に対応したピークを得ることができ、良く知られた非対称なピーク(Fano profile)も再現することができた。

狭いエネルギー領域に自動イオン化のピークが密集している場合は、従来、複素基底関数法による正確な計算は困難であるとされてきたが、今回Gauss型基底関数のみを用いた計算としては初めて、Rydberg系列か

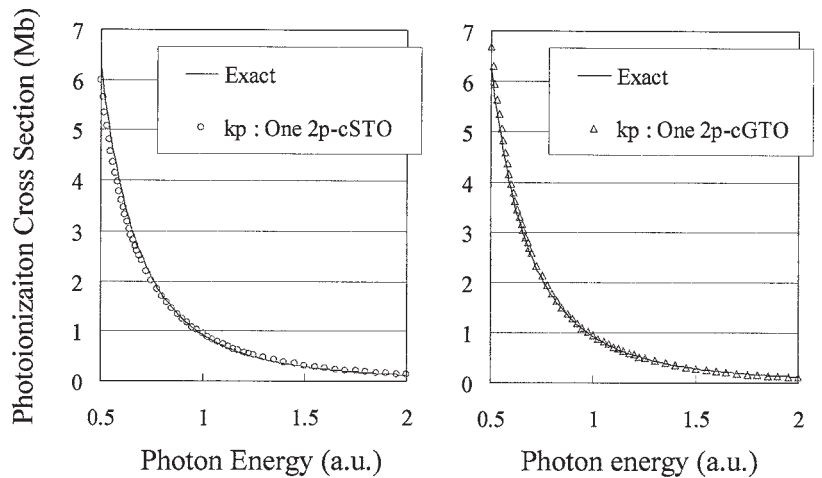


図3. H原子： $(1s \rightarrow kp)$ 光イオン化断面積 (左) Slater型 (右) Gauss型2p基底を kp 用に1個

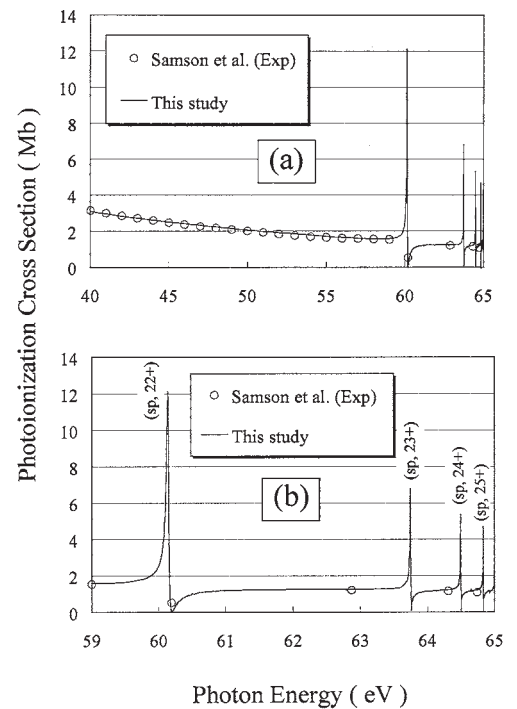


図4. He: Rydberg系列の自動イオン化 (a) 光子エネルギー40-65 eV (b) 光子エネルギー59-65 eV 実験値はSamsonら[2]

ら生じる自動イオン化のピーク列を得ることに成功した。その成功の理由は、光子エネルギー毎に複素軌道指数を最適化することにより、連続状態波動関数の持つエネルギー依存性を適切に表現できたからである。これは本方法が複素基底関数の数を減らすという点において有用であるのみならず、従来の方法では正確に計算できなかった Rydberg 系列の問題に対しても非常に有効であることを示している。

また、Be についても He と同様に基底関数として始状態と 2 電子励起状態を記述するための実数基底関数[3]と連続状態を記述するための 1 個の 2p-cGTO を用いて SDCI 計算(1s は frozen core とした)を行った。複素軌道指数の最適化の結果、幅の広い(2p)¹(ns)¹ のピーク列と非常に狭い(2p)¹(nd)³ による 2 つの Rydberg 系列によるピークが得られた(図 5)。また、双極子演算子として velocity gauge, length gauge どちらを用いてもほぼ同精度の結果が得られた。これは kp 軌道の記述に 2p-cGTO だけでなく、実数基底の 2p-GTOs も寄与した結果、連続状態の波動関数が非常に良い精度で表現できたためだと考えられる。

3.6 H⁻ の光脱離断面積

負イオンの光脱離で、光電子が漸近領域で感じる相互作用は中性原子あるいは中性分子によるものであり、光イオン化の場合のクーロン力とは異なる。このため光電子の波動関数が漸近領域で満たす境界条件は光脱離と光イオン化で大きく異なるが、本手法ではこれら境界条件の違いを意識する必要はなく、He の場合と全く同一の計算手法で計算できる。

H⁻ の始状態の波動関数は原子核から離れた領域にまで広がっ

て分布し、電子相関効果によってかろうじて束縛状態となっている。つまり始状態の電子相関を正確に取り扱う必要があるため He, Be の計算と同様に多くの実数基底関数を用いた。これに連続状態を記述するために 1 個の 2p-cGTO を加えて、SDCI により電子状態を計算し、複素軌道指数を最適化した。実験値や他の計算結果との一致もよく、閾値付近での断面積の急激な立ち上がりも正確に表現できた(図 6)。最適化により得られた複素軌道指数は光子エネルギーの減少とともに 0 に近づく事が分かった。これは閾値に近づく極限で、光電子のドブロイ波長が無限大となるという Wigner の閾値則が与える結果に対応している。

3.7 参考文献 [1] M. von Stobbe, *Ann. Physik.*, **7**, 661 (1930). [2] J. A. R. Samson, *J. Phys. B* **22**, 887 (1994). [3] T. N. Rescigno *et al.*, *Phys. Rev. A* **55**, 342 (1997).

4 発表・出版実績または予定

森田、藪下、*J. Comp. Chem*, 29, 2317 (2008); (*)森田、藪下、*Chem. Phys.* 349, 126 (2008); 森田、藪下、*J. Comp. Chem*, 29, 2471 (2008); 菅原、*J. Chem. Phys.*, 130, 094103(2009); (*)畑中、藪下、*J. Phys. Chem. A*, 投稿中; (*)前川、森田、三沢、藪下、*J. Comp. Chem* 投稿予定; (*)高橋、菅原、藪下、*J. Phys. Chem. A* 投稿予定; (*)小鷲、菅原、永田、藪下、投稿予定; (*)小鷲、伊藤、藪下、投稿予定; 森田、藪下、投稿予定;

藪下、計算科学ワークショップ 2009、2009年1月岡崎; 日本化学会第89春季年会、船橋、口頭発表3件; 理論化学討論会、2008年5月、慶應義塾大学、ポスター6件; 次世代スパコンプロジェクト ナノ統合拠点 第1回国際会議、2008年6月、東京お台場、ポスター3件; 分子科学討論会、2008年9月、九州大学、口頭発表2件、ポスター7件

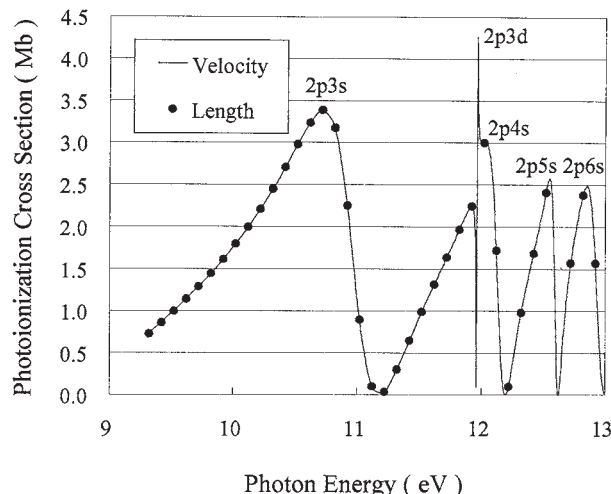


図 5. Be 原子の光イオン化断面積

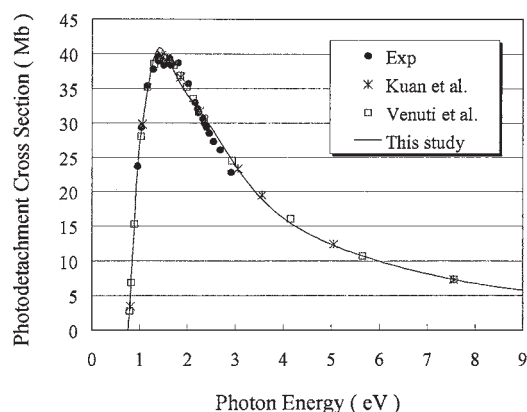


図 6. H⁻ : 光脱離断面積

金属錯体及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

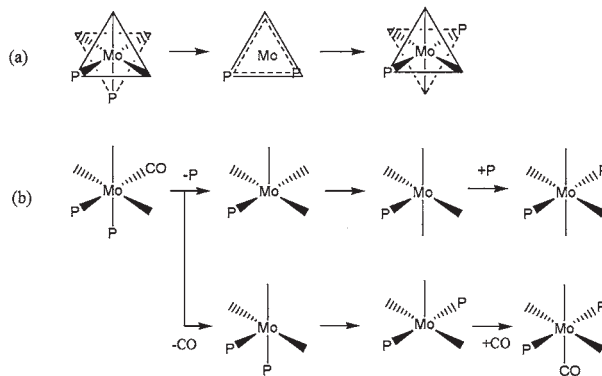
Theoretical Studies on Geometries, Reactions, and Excited States of Metal Complexes

○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（お茶大）

1 研究目的、内容

本研究プロジェクトでは、2系列の金属錯体構造・機能・電子遷移の研究と、生体系に関する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)アデニン及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、(1)の研究プロジェクトについて述べる。

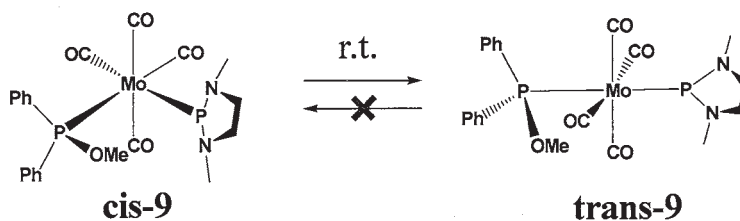
ホスフェニウム錯体はリガンドであるホスフェニウムがシリレンやカルベンと等電子構造を持つ。ヒドロシリル化触媒として知られるシリレン錯体と同様に、アルケンやアルキンの多重結合に作用する触媒としての機能が期待される。ホスフェニウム錯体の合成実験において、配位子や中心金属の違いにより平衡定数は異なるものの、幾何異性化が報告されている。しかし、異性化の機構と経路は明らかでない。一方、ジホスフィンあるいはジホスファイトを配位子にもつ類似錯体においても同様の異性化が観測されており、回転による異性化(a)と五配位経由(b)の2つの異性化経路が提示されている(Scheme 1)。本研究では、ジホスフィン及びジホスファイトを配位子とする錯体の異性化経路を参考にして、DFT計算によってホスフェニウム錯体の異性化経路を検討した。



Scheme 1. Two isomerization pathways (a) and (b) of phosphine complexes

2 研究方法、計算方法

ホスフェニウム錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2\text{OMe}\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]^+$ (**9**)は常温で cis 体から trans 体へ異性化するが、trans 体から cis 体への異性化は観測されない。Scheme 1 の経路を参考に、密度汎関数法(B3LYP/SBKJC(d))を用いて錯体 **9** の異性化経路を追跡した。使用プログラムは Gaussian03 である。



3 研究成果

ホスフェニウム錯体(**9**)の回転異性化経路(a)には、リガンドの組み合わせが2通り存在する。2つの経路はいずれも活性化エネルギーが30 kcal/molを超える高いものとなり、不利な経路であることがわかった。リガンドの回転に伴う構造変化としては、遷移状態構造においてリガンドと金属の距離が短くなる様子が見ら

れた。五配位経由の異性化経路(b)においては、どの配位子が脱離するかによって異性体の種類が決まり、ホスフェニウムリガンドが脱離したときのみ trans 体の前駆体となることが示された。異性化の活性化エネルギーは 20.27 kcal/mol と 6 配位の回転異性化経路(a)に比べ低かったが、ホスフェニウムリガンドの脱離に必要なエネルギーは 39.00 kcal/mol と高い。溶媒中に含まれる OTf を求核試薬としてホスフェニウムの中心金属からの引き抜きを試みたが、活性化エネルギーは 30.77 kcal/mol となり、常温で進行するのは困難であると考えられる。この異性化経路(b)は、置換基が抜けて中間体が生成し、その後再び置換基が配位する S_N1 反応に類似した脱離置換反応である。別の脱離置換反応として、 S_N2 反応に類似した機構があり、空間的な余裕があれば有機金属錯体に適用可能ではないかと考えた。これまでに、カルボニルをリガンドとして持つ 7 配位構造のモリブデン錯体の報告例もある。本研究で用いた錯体では既に 18 電子則を満足しているため 7 配位構造を安定構造として取ることは考えにくい、TS 構造として 7 配位構造を取り得ると考えた。そこで、 S_N2 反応機構による新たな異性化経路を想定し、OTf、CO を求核剤として異性化経路の追跡を行った。その結果、CO では活性化エネルギーが 30kcal/mol を超える高いものとなったが、OTf では 20kcal/mol 以下と、最も有利な経路となった(Fig. 1)。このようにして、錯体(9)において、OTf を求核剤とした S_N2 機構での異性化が最も有利であることを明らかにした。

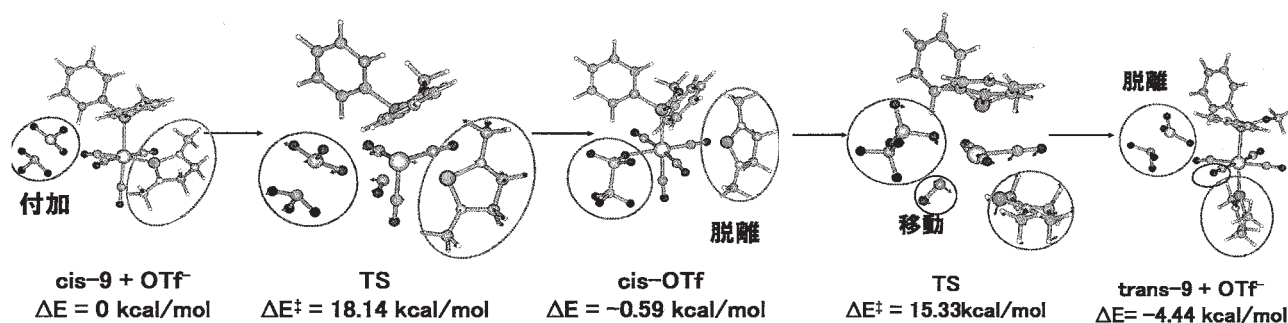


Fig. 1 S_N2 -type isomerization pathway of complex 9

4 発表、出版実績または予定

- ★能登、横山、鷹野 *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **81**, 1062-1071 (2008)
- ★成田、能登、鷹野 日本糖質学会年会 2008年8月 つくば
- ★大山、小川、能登、横山、鷹野 日本糖質学会年会 2008年8月 つくば
- ★能登、フェドロフ、北浦、鷹野 日本糖質学会年会 2008年8月 つくば
- ★鷹野 日本化学会第2回関東支部大会 2008年9月 群馬
- ★成田、能登、鷹野 日本化学会第2回関東支部大会 2008年9月 群馬
- ★能登、フェドロフ、北浦、鷹野 日本化学会第2回関東支部大会 2008年9月 群馬
- ★栢沼、鷹野 分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ★土田、中沢、鷹野 分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ★土田、磯井、中沢、鷹野 有機金属化学討論会 2008年9月 大阪
- ★能登、鷹野 Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics 2009年3月 東京
- ★能登、フェドロフ、北浦、鷹野 日本化学会第89春季年会 2009年4月 船橋
- ★土田、中沢、鷹野 理論化学討論会 2009年5月
- ★土田、中沢、鷹野 ICQC 2009、2009年6月 ヘルシンキ (フィンランド) (予定)

二次元正方量子ドット内電子の一重項並びに三重項電子状態

Singlet and triplet states for electrons confined in 2D square QDs

○武田京三郎（早大理工）

1 研究目的、内容

半導体量子ドット (QD) はナノオーダーの大きさを有する人造構築物であり、その内部に閉じこめられた電子は波動性を顕在化させるため、干渉による新奇な種々の量子現象が観測されている。この様な閉じこめられた電子系では電子相関の影響が極めて重要となるが、ナノサイズでの閉じこめ場における電子相関の体系的な理解とその検討は比較的少ない。本研究では Schrodinger 方程式の厳密対角化 (EDM) 解を同系の参照解とし、さらに変分原理を利用した非制限 Hartree-Fock (UHF) 法と密度汎関数法 (DFT) 法における基底解との比較から、QD 内量子閉じこめ電子系の相関項を議論した。

2 研究方法、計算方法

本研究では、最も基本閉じこめ構造である二次元 (2D) 正方量子ドット (SQD) を想定し、その内部に二電子を閉じこめて出発系とした。厳密対角化 (EDM) 法を用いて Schrodinger 方程式を数値的に解き、系の基底状態参照解とした。一方変分原理による非制限 Hartree-Fock (UHF) 法と密度汎関数法 (DFT) 法を利用して、前者に対しては配置間相互作用 (CI)、後者に関しては (交換・) 相関ポテンシャル項を導入し、EDM 基底解と比較することにより量子閉じ込め系での電子相関を検討した。Schrodinger 方程式、UHF 方程式、Kohn-Sham 方程式の数値解法に当たっては三者の直接比較のため、同一の数値格子基底を用いた数値差分法のプログラムコード開発を行い、かつ実行した。なおスピン多重度に関しては一重項と三重項状態を考慮し、また数値計算における原子単位系は GaAs-QD を想定した有効原子単位を用いた。

3 研究成果

厳密対角化による電子相関

EDM 基底解に基づく 2D-SQD 内一重項二電子の密度分布を、閉じこめ長 L を可変させて図 1 に示す。 $L=8$ 程度から電子相関に基づく相関孔が QD 中央部に出現するが、EDM 基底解は電子密度の系に対する対称性を良く保存している。これに対し、UHF 基底解は、強閉じこめ ($L<4$) においては EDM 基底解との良い一致が認められるが、弱閉じこめ ($L>8$) では相関孔が認められないばかり

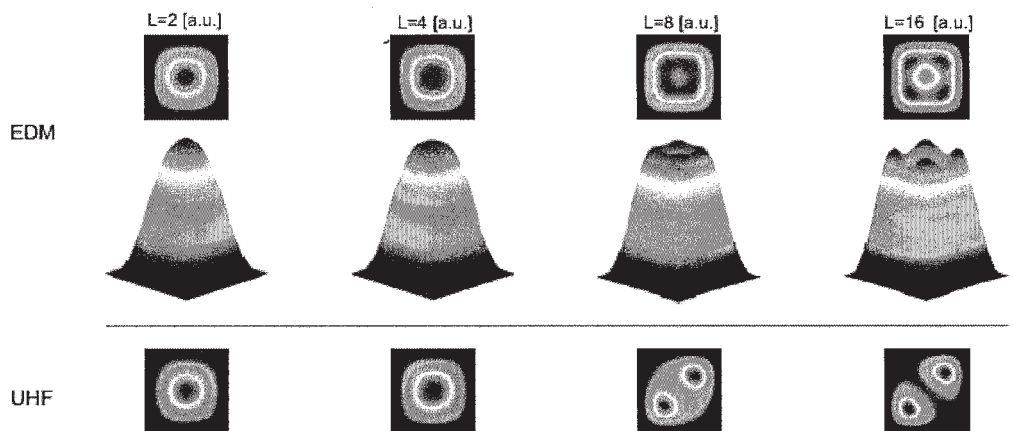


図 1. EDM 基底解並びに UHF 基底解による QD 内 2 電子密度の比較

る。これは UHF 法が本質的には電子相関を考慮していないためである。

UHF 解と CI 解

UHF 基底解で注目すべきは、二電子は対角方向に分離することにより電子反発を軽減し、全エネルギーの安定化を図っていることである。しかしながらこの対角方向の分離は可能な一つの配座

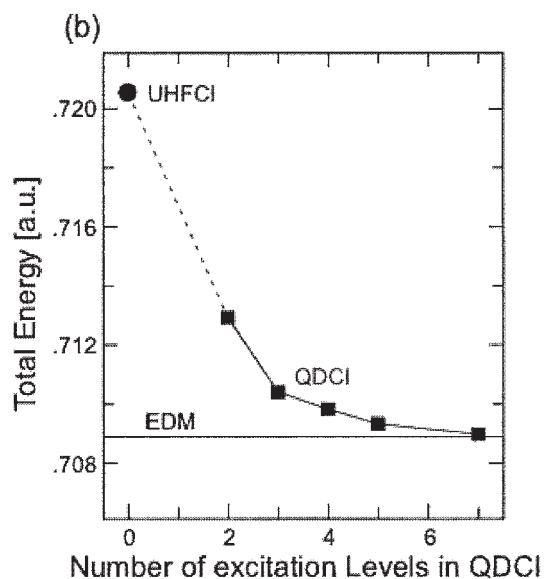
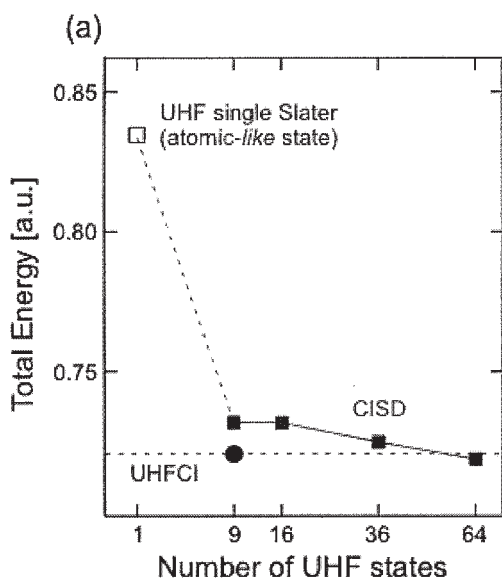


図2 UHF CI 解 (a) と QDCI 解 (b) の全エネルギー変化

に過ぎず、この UHF 解では系の基底状態を記述できない。我々は QD の空間対称性に基づいた異なる UHF 解を基底に取り込む新たな CI 法を提案し (UHFCI)、本系の電子相関を検討した。UHF 基底解に対する励起状態を配座基底に取り入れる通常の CI 法に比べ、本 UHFCI 法では用いる基底数が格段に少ない (1/7 程度) にもかかわらず、十分な精度 (2%) でエネルギー期待値を算出する (図 2(a))。さらに各 UHF 解に対する励起状態をも基底配座に取り入れた CI 法 (QDCI) では、EDM 法による結果の 0.01% の精度でエネルギー期待値を算出することに成功した。

自己エネルギー補正 (SIC) した DFT 法による計算結果を加えて、EDM, UHF, UHFCI, QDCI それぞれの方法による全電子密度の閉じこめ長 L に対する変化を図 3 に示す。強閉じこめ ($L < 4$) では一電子描像が支配的となるため、いずれの方法も定性的には十分な電子構造を与えている。しかしながら弱閉じこめ ($L > 8$) 状態では、電子相関が考慮されない UHF 解は破綻し、また DFT 解も L が 10 を越すと、その結果の信頼度は定性的にも低下している。

DFT 法

自己エネルギー補正 (SIC) した DFT 法による計算結果を加えて、EDM, UHF, UHFCI, QDCI それぞれの方法による全電子密度の閉じこめ長 L に対する変化を図 3 に示す。強閉じこめ ($L < 4$) では一電子描像が支配的となるため、いずれの方法も定性的には十分な電子構造を与えている。しかしながら弱閉じこめ ($L > 8$) 状態では、電子相関が考慮されない UHF 解は破綻し、また DFT 解も L が 10 を越すと、その結果の信頼度は定性的にも低下している。

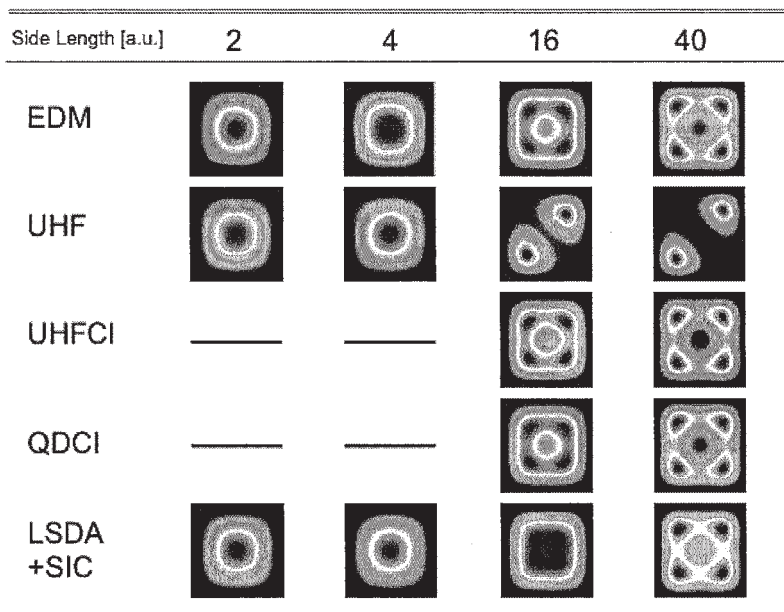


図3 EDM, UHF, UHFCI, QDCI, DFT 基底解の全電子密度

閉じこめと電子相関

DFT 法では相関ポテンシャルとして、Tanater&Ceperely (TC) 相関表示が (QD 内電子構造算出においても) 標準的に用いられている。しかしながら TC 相関ポテンシャルは原義的には無限 2D 電子ガスに対する表式

であり、波動関数の有限域量子閉じこめ効果が考慮されていない。本研究では QD 内電子閉じこめを考慮した TC 相関ポテンシャルの再見積もりを試みた。図 4 には EDM 基底解を参照解としたときの UHF 基底解から算出した相関エネルギーの閉じこめ長 L 依存性を示す。量子閉じこめを考慮しない TC 相関項は全 L 域においてその値を負に過大評価している。このため量子閉じこめ場に TC 相関

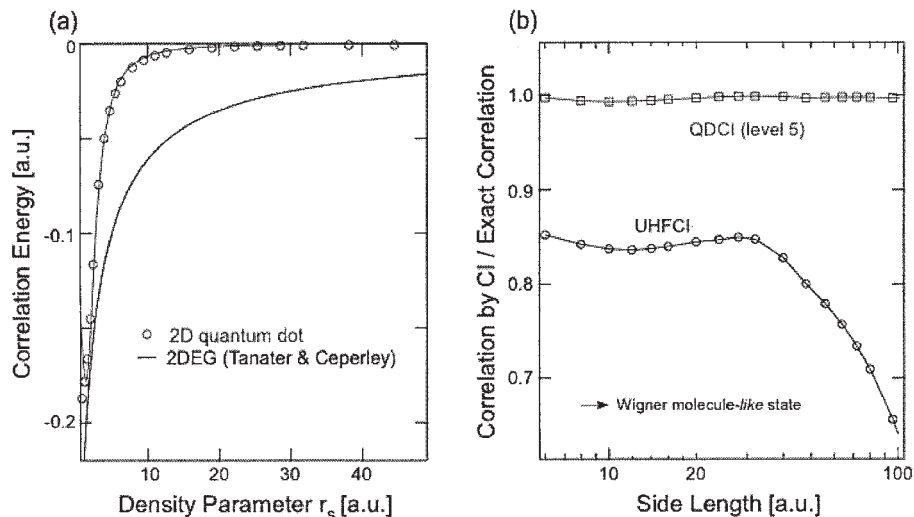


図 4 QD 内の電子相関と UHF CI および QDCI による相関エネルギー

項を用いた LSDA 計算を適用すると、系の全エネルギーを不合理に安定化させてしまう事が明らかとなった。我々は求めた相関エネルギーを Pade の式で再表示し、新たな相関ポテンシャル表示パラメタの決定に成功した。

さらに UHF CI 基底解並びに QDCI 基底解での電子相関を EDM 基底解を用いて算出した (図 4 (b))。UHF 解とその励起状態まで取り入れた QDCI 解では全 L 域 ($L < 100$) においてほぼ 100% の電子相関を記述することが明らかとなった。一方 UHF 解の配座のみを利用する UHF CI 解でも $L < 40$ 程度までは 80% を超す精度で電子相関を見積もることができることも明らかとなった。

スピン多重状態

スピン多重状態での閉じこめ場内電子の相関を考察するため、同様な考察をスピン三重項に対して実行した (図 5)。三重項状態では UHF 基底解に対しても既に交換項は考慮されているため、UHF CI 解ならびに QCI 解でのエネルギー補正は一重項に比べ減少している。これは、交換—相関エネルギー値に対する交換項と

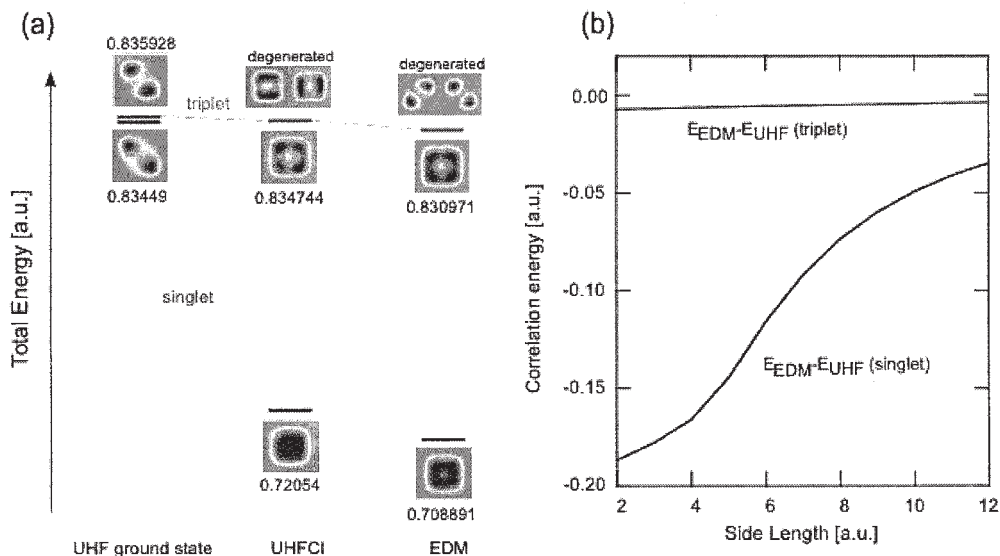


図 5 一重項並びに三重項電子状態全電子密度と電子相関エネルギーの比較

相関項の寄与を考える良く理解できる。例えば $L=8$ の正方量子ドットでの三重項状態二電子交換エネルギー値は -0.197455 a.u. であり、その相関エネルギー値が 0.00496 a.u. であることを考慮すると、交換—相関エネルギー値 -0.199715 a.u. の 98% をすでに交換項が閉めている。

今後は n 電子 N 多角形に拡張し、量子閉じこめ場内電子の相関を系統的に解明したい。

4 発表、出版実績

- Masakazu Muraguchi, Kenji Shiraishi, Takuma Okunishi and Kyozauro Takeda; *Theoretical Study of the Time-Dependent Phenomenon of Photon-Assisted Tunneling through a Charged Quantum Dot*, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 064230 (2009).
- Masato Teranishi, Hajime Okamoto, Kyozauro Takeda, Ken-ichi Nomura, Aiichiro Nakano, Rajiv K. Kalia, Priya Vashishta and Fuyuki Shimojo; *Molecular Dynamical Approach to Conformational Transition in Peptide Nanoring and Nanotube*, J. Phys. Chem. B, **113**, 1473, (2009).
- 根岸佑樹、奥西拓馬、武田京三郎 ; 「2次元量子閉じ込め場における二電子基底状態とその電子相関」、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日～9月23日、20日、岩手大学上田キャンパス、20aYF-4
- 木下健志、武田京三郎 ; 「任意形状の2次元量子ドットに於ける1電子波動関数の厳密解」、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日～9月23日、20日、岩手大学上田キャンパス、20aPS-5
- 寺西将人、武田京三郎 ; 「エタノール溶媒中におけるペプチドナノリングの骨格異性化とその動力学」、日本化学会西日本大会、2008年11月15日～11月16日、長崎大学文教キャンパス、1P-72

記：当初の申請課題は「ペプチドナノリングの金属イオン補捉過程とペプチドナノチューブのイオンチャンネル機能に関する研究」でしたが、研究従事者の都合等により、他のサブテーマである「二次元正方量子ドット内電子の一重項並びに三重項電子状態」を報告させていただきます。

液体・生体分子および関連分子系の構造・ダイナミクス・ 分子間相互作用と振動スペクトル

Structures, Dynamics, Intermolecular Interactions, and Vibrational Spectra of Liquids, Biomolecules, and Related Molecular Systems

○鳥居 肇・吉田正輝（静岡大教育）

1 序

本プロジェクトでは、液体・生体分子および関連分子系を対象に、構造・ダイナミクス・分子間相互作用にまつわる理論的諸問題のうち、特に（広義の）振動スペクトルに関係したものについて、分子動力学法・モンテカルロ法と独自開発手法の組み合わせを主な手法としつつ、分子軌道法も併用しながら研究している。平成 20 年度には、以下に示す研究を行った。

2 ペプチド鎖水溶液のアミド I モードと水の OH 伸縮振動モードの、振動数揺らぎの特徴の理論的解析

水溶液中におけるペプチド鎖の振動スペクトルを正しく解釈するためには、その振動数位置および形状を決めるファクターを理解することが不可欠である。ペプチド基に由来する振動モードのうち、アミド I モードは、ペプチド鎖の 2 次構造に敏感なバンド形状をとることが知られており、以前より 1 次元赤外・ラマンスペクトル、最近ではコヒーレント 2 次元赤外スペクトルの測定と解析が、多く行われている。アミド I モードは大きな双極子微分をもつため、(1) 異なるペプチド基の振動どうしに、遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズム等による共鳴的な振動カップリングが起これるとともに、(2) 周囲との静電相互作用により振動数シフトが起これる。さらに、(3) 系のダイナミクスにより、それらは時間とともに変化する。

これまでに、水溶液中の (Ala)₄ などを対象に、1 次元赤外・ラマンスペクトル及びコヒーレント 2 次元赤外スペクトルの計算を、上記 3 要素を全て取り入れて行い [1,2]、スペクトル形状と構造・ダイナミクスの関係を解析してきた。本研究では、特に、静電相互作用とダイナミクスによる振動数揺らぎについて、水の OH 伸縮の場合 [3,4] と比較しながら、さらに解析を進めた。

計算方法・理論

本研究で計算対象とした系は、(1) 半径 21.7 Å の球形 solvent cap によって溶媒を模した (Ala)₄ (ノーマル種) の H₂O 溶液と、(Ala-*d*)₄ (アミドプロトン为重水素化した同位体種) の D₂O 溶液、および (2) H₂O 及び D₂O の純液体 (128 分子系)、である。前者については、Amber 8 の ff03 力場を用い、約 22 ns の MD 計算から得られる構造の時系列を、アミド I モードの振動数揺らぎ等の解析に用いた。初期構造 [(ϕ , ψ) = (-75°, 145°)] と十分に異なる構造が現れることは、(ϕ , ψ) 図から確認した。ペプチド鎖が水和球の端近辺まで並進運動した場合には、水和球を再計算して続行させた。後者については、TIP3P ポテンシャルを用いて、490 ps の計算から得られる構造の時系列を、OH 伸縮振動モードの振動数揺らぎ等の解析に用いた。

本研究では 1 量子振動励起空間の振動ハミルトニアン $H^{1Q}(t)$ の対角項に現れる振動数揺らぎを解析対象としており、

$$H_{mm}^{1Q} = \hbar\sqrt{k_m} + \frac{\hbar}{2\sqrt{k_m}} \left(\frac{f_m}{k_m} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_m}{\partial q_m} - \frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}_m}{\partial q_m^2} \right) \mathbf{E}_m \quad (1)$$

にしたがって計算を行った。ここで、 k_m および f_m は、 m 番目の振動子（分子或いはペプチド基）の2次・3次の力の定数、 $\partial \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m$ および $\partial^2 \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m^2$ はこの振動子の双極子1次・2次微分であり、 \mathbf{E}_m はこの振動子に作用する周囲からの電場である。 $k_m, f_m, \partial \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m, \partial^2 \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m^2$ の具体的な値は、同じ振動子をもつモデル分子の気相中の実験値や、MP3/6-31+G(2df,p) 程度のレベルでの *ab initio* MO 計算の結果を参照して設定した。

結果と考察

$H^{1Q}(t)$ の対角項の相関関数 $C_{FR}(t)$ を計算した結果を、図1(a)に示す。 H_2O 中の $(\text{Ala})_4$ では約43 fs 周期の減衰振動が見られるのに対し、 D_2O 中の $(\text{Ala-d})_4$ ではその周期が約60 fs となる。同位体効果が見られることと、周期の値から、この減衰振動は、溶媒水分子の librations の影響に由来するものと考えられる。一方、液体 H_2O の OH 伸縮振動モードと、液体 D_2O の OD 伸縮振動モードについて、同様の計算を行うと、減衰振動の周期は約150 fs となり、顕著な同位体効果は見られない。

以前から知られているように [5], 液体 H_2O の OH 伸縮モードの振動数揺らぎは、O...H 水素結合長の揺らぎとよく対応する。このことは、 $C_{HS}^{(O\dots H(D))}(t) \equiv C_{HS}^{(O\dots H(D))}(t) / C_{HS}^{(O\dots H(D))}(0)$, 但し

$$C_{HS}^{(O\dots H(D))}(t) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \frac{1}{T-t} \int_0^{T-t} d\tau \delta \left(\frac{1}{[r_m^{(O\dots H(D))}(t+\tau)]^2} \right) \delta \left(\frac{1}{[r_m^{(O\dots H(D))}(\tau)]^2} \right) \quad (2)$$

と定義した O...H 水素結合長の相関関数 $C_{HS}(t)$ [図1(c)] と比較すると明らかである。一方、 H_2O 中の $(\text{Ala})_4$ 及び D_2O 中の $(\text{Ala-d})_4$ のアミド I モードの場合には、 $C_{FR}(t)$ に見られる約43 または約60 fs 周期の減衰振動は、水素結合長またはそれに類似した量の単純な相関関数には現れず、ペプチド基の $\partial \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m$ (dipole deriv.) と溶媒水分子の O 及び H 原子の距離から計算される $1/[r^{(dd\dots H)}(t)]^2$ と $1/[r^{(dd\dots O)}(t)]^2$ の差の相関関数に現れる [図1(c)]。

しかし、 $C_{FR}(t)$ に見られる減衰振動は、振動数領域のパワースペクトル $|C_{FR}(\nu)|^2$ に

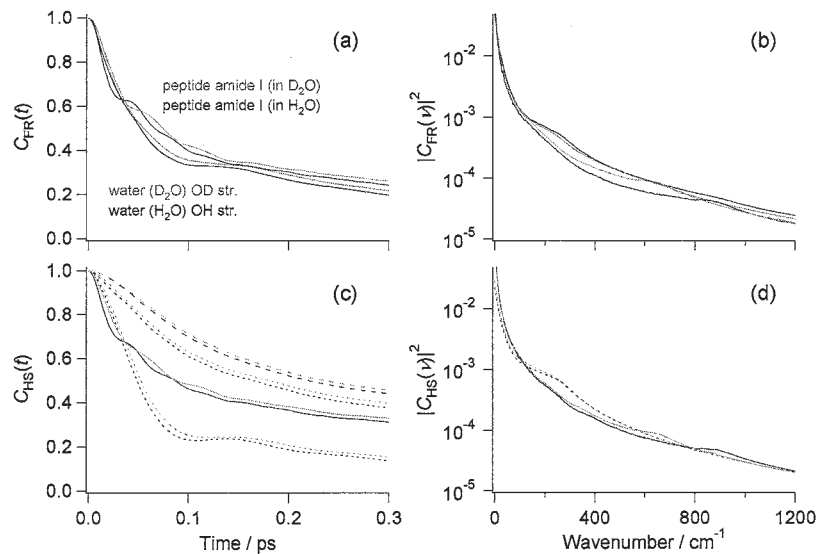


図1 : H_2O 中の $(\text{Ala})_4$ 及び D_2O 中の $(\text{Ala-d})_4$ のアミド I モード、液体 H_2O 及び D_2O の OH 及び OD 伸縮振動モードを対象に計算した、(a) 振動数揺らぎの相関関数 $C_{FR}(t)$, (b) そのパワースペクトル $|C_{FR}(\nu)|^2$, (c) ペプチド基の $\partial \boldsymbol{\mu}_m / \partial q_m$ (dipole deriv.) と溶媒水分子の O 及び H 原子の距離から計算される $1/[r^{(dd\dots H)}(t)]^2$ と $1/[r^{(dd\dots O)}(t)]^2$, 及びこれらの差の相関関数 (赤・橙の点線, 破線, 実線), O...H 水素結合長の相関関数 (青・薄青の点線) $C_{HS}(t)$ [式2], (d) そのパワースペクトル $|C_{HS}(\nu)|^2$ 。

においては dominant ではなく、むしろ低振動数領域の成分が大きく見られる [図 1 (b)]。これに対応する長時間領域の $C_{FR}(t)$ は, stretched exponential $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ によってよく近似でき [図 2], β の値は 0.33-0.35 (アミド I) 或いは 0.54-0.58 (OH 伸縮) である。このことは、多様な時間スケールの溶媒とダイナミクスが振動数揺らぎに影響していることを表していると考えられる。Macdonald と Phillips の理論 [6] による $\beta = d^*/(d^* + 2)$ (但し d^* は有効次元数) と比較すると、前者は $d^* = 1$, 後者は $d^* = 3$ の値に近い。後者は水の OKE シグナルの挙動 [7] に見られる値 $\beta = 0.58-0.62$ にも近い。このことは、水和ペプチド鎖の振動数揺らぎに関わる水分子のダイナミクスの有効次元数が、大きく制限されていることを示唆する。

[1] 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. [2] H. Torii, M. Musso, and M. G. Giorgini, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7797 (2005). [3] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **111**, 5434 (2007). [4] H. Torii, *Mol. Phys.*, in press. [5] C. J. Fecko et al., *Science* **301**, 1698 (2003). [6] J. R. Macdonald and J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* **122**, 074510 (2005). [7] R. Torre et al, *Nature* **428**, 296 (2004).

3 共鳴的振動相互作用が存在する系に適用できるコヒーレント 2 次元赤外スペクトルの効率良い時間領域計算法の開発

コヒーレント 2 次元赤外の光学過程には、2 量子振動励起状態が関わるため、その時間領域計算を、全振動子を同時に扱わなければならない共鳴的振動相互作用系について行うには、多くの計算資源を必要とする。本研究では、振動波動関数の時間発展を eigenstate-free 形式で行うこと、及び幾つかの計算ルーチンに open MP 並列化を導入することなど、計算手法上の改良を幾つか合わせるこ

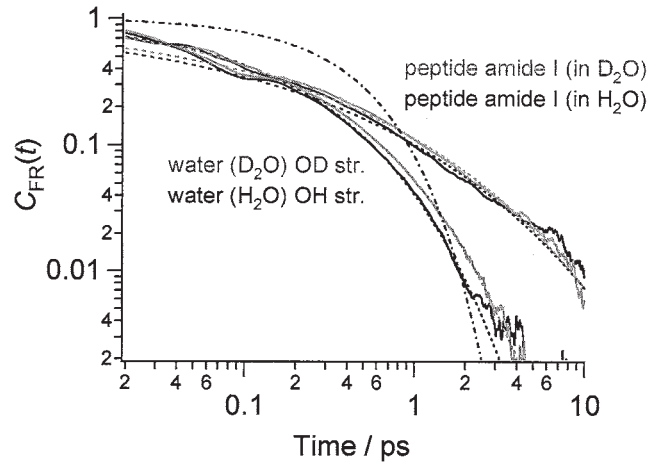


図 2 : 図 1 の $C_{FR}(t)$ を、10 ps までの範囲で描いたもの (実線), および stretched exponential による fit (点線)。比較のために、単一指数関数 ($\tau_0 = 0.4$ ps) の振舞いを一点鎖線で示す。

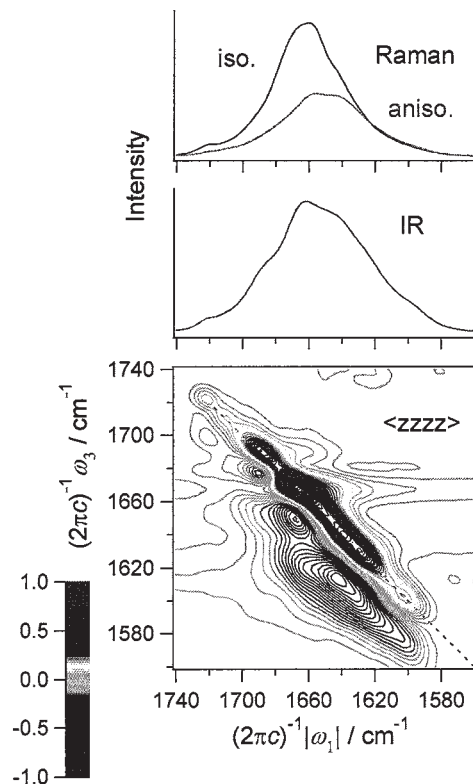


図 3 : 水和 BPTI の計算コヒーレント 1 次元赤外・偏光ラマン及び 2 次元赤外スペクトル (rephasing と non-rephasing の和)。

とにより、計算時間の短縮と、扱える系サイズ（振動子数 N ）の拡張を試みた。その結果、水和 BPTI (bovine pancreatic trypsin inhibitor, $N = 61$) のコヒーレント 2 次元赤外スペクトル (rephasing と non-rephasing の和, 図 3) の時間領域計算が、比較的リーズナブルな時間で実行できることとなった。特に多くの計算時間を必要とする non-rephasing スペクトルについて、計算時間の N 依存性を、実数の掛け算回数から推定したものを、図 4 に示す。従来は $N = 32$ 程度が上限であり [8], 系サイズ依存性が $O(N^5)$ 程度であることを考えると、扱える系のサイズを大きく拡張することができたものと考えられる。

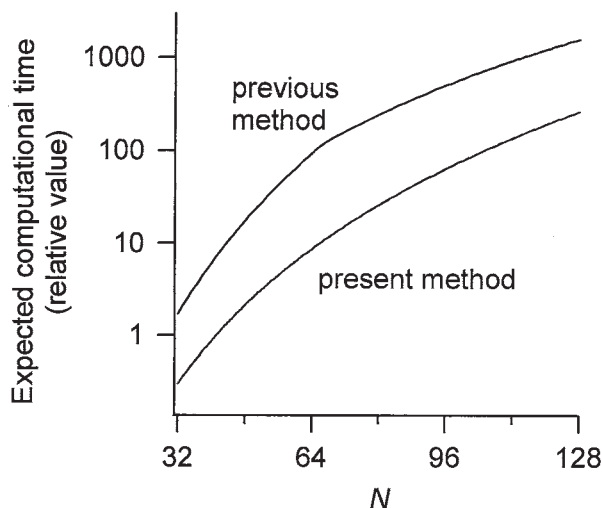


図 4 : コヒーレント 2 次元赤外 non-rephasing スペクトルの計算に要する時間の、系サイズ (N) 依存性。実数の掛け算回数から得られる推定値。

[8] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006).

4 発表実績・原著論文（平成 20 年度）

- ★ M. G. Giorgini, H. Torii, M. Musso, and G. Venditti, *J. Phys. Chem. B* **112** (25), 7506–7514 (2008).
- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **112** (29), 8737–8743 (2008).
- ★ H. Torii, Y. Osada, and M. Iwami, *J. Raman Spectrosc.* **39** (11), 1592–1599 (2008).
- ★ 鳥居, 長田, 岩見, 第 11 回理論化学討論会, 2008 年 5 月, 横浜.
- ★ 鳥居, 7th Liquid Matter Conference, June 2008, Lund (Sweden).
- ★ 鳥居, The Second International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, August 2008, Okazaki.
- ★ 鳥居, The Fourth International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, August 2008, Kyoto.
- ★ 鳥居, 長田, 岩見, Annual Meeting of the European/Japanese Molecular Liquids Groups (EMLG/JMLG), September 2008, Lisbon (Portugal).
- ★ 鳥居, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月, 福岡.
- ★ 鳥居, 第 31 回溶液化学シンポジウム, 2008 年 11 月, 東大阪.
- ★ 鳥居, 吉田, 第 22 回分子シミュレーション討論会, 2008 年 11 月, 岡山.
- ★ 鳥居, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月, 船橋.

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

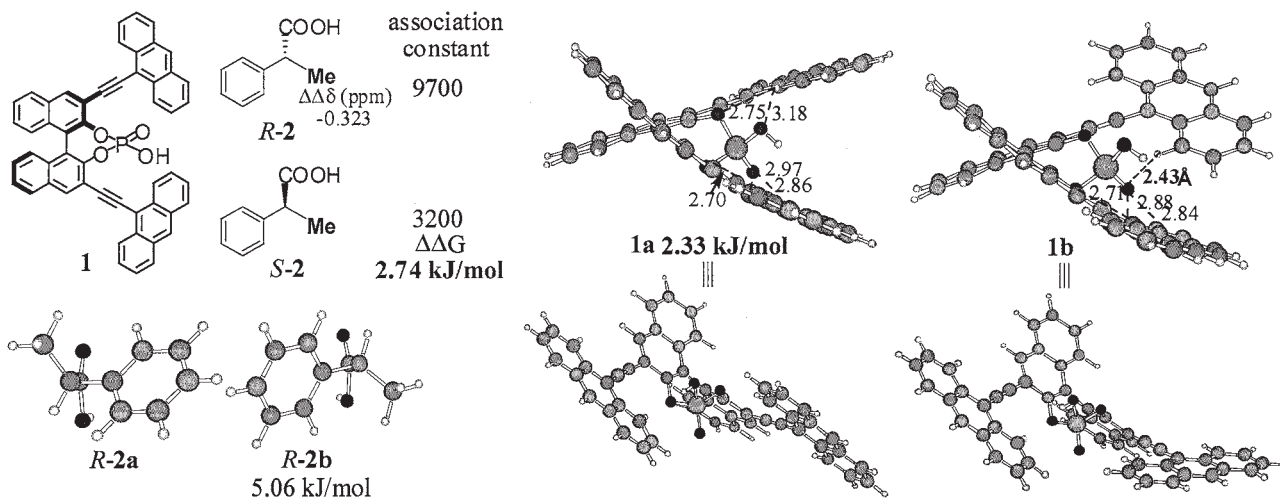
不斉合成は医薬品などの生理活性物質や液晶材料の合成だけでなく、ライフサイエンス研究のための重要な手段として年々その重要性を増している。これまで、不斉合成のために数多くのキラル触媒が開発されてきたが、不斉触媒の開発は今もなお試行錯誤によって行われ、非常に多くの触媒の中から有効な触媒を探すというのが常識となっている。本研究では、最近注目されている分子触媒の中で多くの研究が行われているキラルピナフトールから導かれるキラルリン酸触媒を用いる不斉 Mannich 反応について分子軌道計算を用いて反応機構を明らかにし、律速段階での反応の遷移状態構造の比較から立体制御因子を明らかにすることとした。すでに 30 個をこえる遷移状態構造を得ているが、触媒系が複雑でわずかに異なるコンフォメーションを持つ遷移状態構造が多数存在することから、立体制御因子の決定には至っていない。そこでより単純なキラルリン酸によるキラル識別における立体制御因子の解明をまず行なったので報告する。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

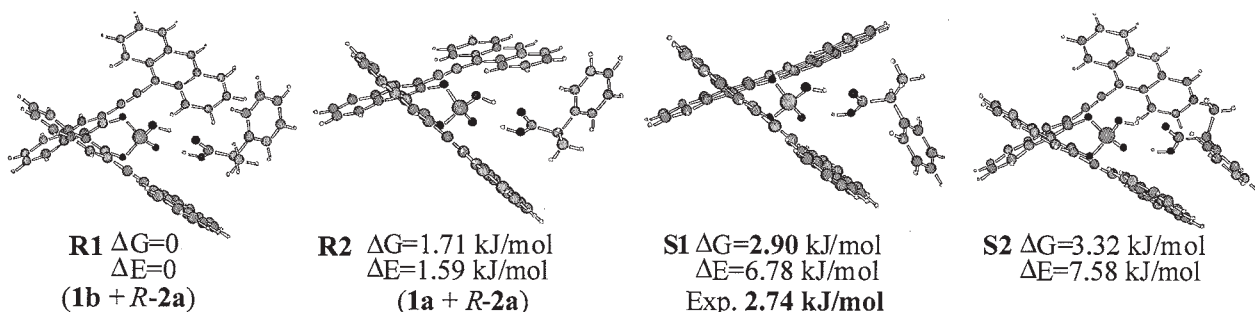
計算はすべてガウシアン 98 および 03 プログラムを用い、計算方法としては HF/3-21G*, B3LYP/6-31G*, および B971/6-31G* レベルで行なった。Gibbs 自由エネルギーは 25°C、1.00 気圧での値である。遷移状態構造の振動解析は全てただ一つの imaginary frequency を与えた。出発物質、中間体、反応生成物の振動解析では harmonic frequencies のみを与えた。

3 研究成果

九州大学稲永教授のグループではキラルリン酸 **1** を用いて ¹H NMR によるカルボン酸の絶対配置や光学純度の決定に成功している。キラルリン酸はカルボン酸と 1 : 1 錯体を形成し、さらに 2-phenylpropionic acid **2** の錯体では会合定数から錯体における *R* 体と *S* 体の安定性の差は 2.74 kJ/mol であることが分かった。この立体選択性制御因子の解明を行なう事とし、分子軌道計算による解析を行なった。計算は当初 B3LYP/6-31G* で行なったが、弱い相互作用を正しく評価でき、トータルエネルギーでも良い値を与えると報告されている B971/6-31G* レベルで行なった。キラルリン酸のコンフォメーション解析を行なった所、2 つの構造が得られた。ピナフトールのナフタレンとアントラセンが両方とも同一平面上にある **1a** より一方が同一平面上にない **1b** が 2.33 kJ/mol 安定であった。**1b** ではアントラセンの 1 つの水素とリン酸酸素との距離が 2.43 Å と小さく静電相互作用が共鳴安定化よりも大きく働いているためと考えられる。また、*R*-**2** の構



造についても調べたところ2つの構造 *R-2a* と *R-2b* が得られ、*R-2a* の方が 5.06 kJ/mol 安定であった。1 と 2 の 1:1 錯体の安定構造の計算を行なった所、*R*体からは4つの安定構造 (**R1-R4**) が得られたのに対し、不安定な錯体をつくる *S*体では、わずかの相互作用により安定化された12個の構造 (**S1-S12**) が得られた。安定な2つの *R*錯体と2つの *S*錯体を次に示すが、最も安定な *R*錯体と最も安定な *S*錯体の $\Delta\Delta G$ の値は 2.90 kJ/mol であり、実験で得られた 2.74 kJ/mol の値と良く一致していた。連続誘電体モデル (B3LYP/6-31G*, SCRF (IEFPCM, CHCl₃)) とガス相とのエネルギー差は 0.10 kJ/mol で溶媒による安定性の差はほとんどなかった。**R1** と **S2** はリン酸の構造がほぼ同じで、カルボン酸部分は鏡像関係にあった。**R2** と **S1** ではリン酸の構造はほぼ同じで、カルボン酸部は鏡像関係にあった。これらにおける相互作用はリン酸部位とカルボン酸間の2つの水素結合、アントラセンとフェニル基の相互作用、アントラセンとメチル基の相互作用の3つが挙げられる。水素結合における差はほとんどないと考えられ、アントラセンとフェニルおよびメチルとの C-H $\cdot\pi$ 相互作用が錯体の安定化を説明していると考えられる。さらに、*R*錯体では最も不安定な **R4** を除いてメチル基はアントラセン環上に存在し大きく高磁場シフトしていることと対応している。それに対し、*S*錯体は **S1** では離れた位置のアントラセン環上にメチル基が位置しており、**S3**、**S5**、**S7**、**S9**、**S10**、**S11** で一部環上にメチル基が位置しているに過ぎず、錯体形成により少し高磁場シフトすることが予想され、実験結果と良く一致していた。以上キラルリン酸 **5** と 2-フェニルプロピオン酸 **6** との錯形成の立体選択性制御因子の解明に成功した。



4 発表、出版実績または予定

- 1) Mao-Yi Lei, Koji Fukamizu, Yong-Jun Xiao, Wei-Min Liu, Scott Twiddy, Shunsuke Chiba, Kaori Ando, and Koichi Narasaka, Nucleophilic Substitution at an sp² Carbon of Vinyl Halides with an Intramolecular Thiolate Moieties: Synthesis of 2-Alkylidenethietanes; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4125-4129.
- 2) Matsukawa, S.; Yamamichi, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K., Pentacoordinate Organoantimony Compounds that isomerizes by Turnstile Rotation; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3418-3419.
- 3) Chiba, S.; Ando, K.; Narasaka, K., Concerted nucleophilic substitution reactions at vinylic carbons; *Synlett* in press.
- 4) Kaori Ando, 'Turnstile stereomutation of pentacoordinate organoantimony compounds bearing a rigid tridentate ligand' (invited lecture), Houk65 Symposium: Computational Chemistry: Orgo, Bio, Nano, Jun 27-28, 2008, Loss Angels
- 5) 安藤香織、「シス選択的HWE試薬の開発」招待講演、平成20年8月1日、筑波大学先端学際領域研究センター主催、つくば講演会
- 6) Kaori Ando, "Development of Z-selective Horner-Wadsworth-Emmons Reagents and Computational Chemistry" (invited lecture), Aug. 19, 2008, Institute of Organic Chemistry, Regensburg University
- 7) Kaori Ando, "Challenges of improving synthetic methodologies based on the theoretical calculations" (invited lecture), Aug. 25, 2008, Department Chemie und Biochemie, LMU
- 8) Kaori Ando, "Development of Z-selective Horner-Wadsworth-Emmons Reagents and Computational Chemistry" (invited lecture), Sep. 16, 2008, Department of Chemistry, Dortmund University
- 9) 安藤香織、「理論計算から始まる有機合成への挑戦」招待講演、平成20年10月25日、機能性分子ミニシンポジウム (筑波大学学際物質科学研究センター)

ナノマテリアル及び生体分子の 機能・物性・反応に関する理論的研究

Theoretical Study on Functions, Properties, and Reactivities of Nanomaterials and Biological Molecules

○中井 浩巳、今村 穰、馬場 健、山内 佑介、星野 稔、
菊池 那明、渥美 照夫、小林 正人、赤間 知子、鈴木 潤、西澤 宏晃、
安倍 朋弘、塚本 泰弘、五十幡 康弘、後潟 敬介、表 達矢、
河崎 素良、藤井 厚彦、阪田 薫穂、國本 雅宏、三重野 颯 (早大先進理工)

1 研究目的、内容

本研究では、ナノマテリアルや生体分子が関係する種々の現象を量子化学計算により取り扱い、その機能・物性・反応性の発現機構を理論的に解明することを目指した。また、そのために必要となる理論の開発およびプログラムの実装も行った。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1) 分割統治電子状態計算法の発展: CCSD 計算への展開、(2) 分割統治(DC)電子状態計算法の量子化学計算パッケージ GAMESS への実装、(3) 6 配位超原子価炭素化合物の理論設計、(4) 平面波基底に対するエネルギー密度解析(PW-EDA)の開発と応用、(5) 短時間 Fourier 変換を用いた実時間 TDHF/TDDFT 計算の解析について報告する。

2 研究成果

2.1 分割統治電子状態計算法の発展: CCSD 計算への展開

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手段として、分子軌道法に基づく post-HF 電子相関計算であるクラスター展開(CC)法が挙げられる。しかし、比較的簡単な CCSD 法でも計算コストは $O(N^6)$ となり、実在系の計算を可能にするためには計算コストを $O(N)$ まで落とす必要がある。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 CCSD エネルギーを得るための手法である DC-CCSD 法を開発した。

図 1 に、ポリエン鎖 C_nH_{n+2} に対する従来の CCSD および DC-CCSD 計算の計算時間を示す。従来の CCSD 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-CCSD 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、約 0.3-0.7 kcal/mol 程度の誤差で全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 CCSD 計算の高速化に成功した。

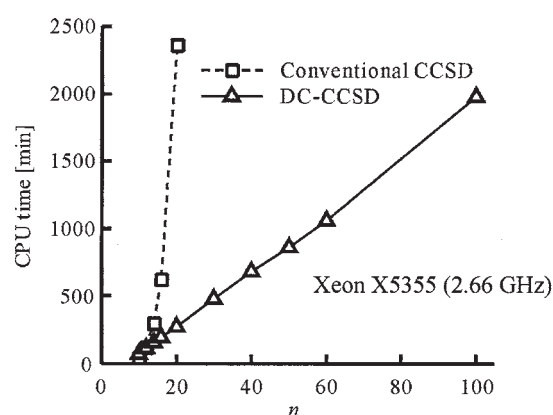


Fig. 1. System-size dependence of CPU time (min) for canonical CCSD and DC-CCSD calculation of polyene chain at the 6-31G level.

2.2 分割統治(DC)電子状態計算法の量子化学計算パッケージ GAMESS への実装

我々はこれまで、上述の DC-CCSD 法のほか、DC 法に基づく HF、DFT、MP2 法などを開発し、その有用性を報告してきた。本年度は、Iowa 州立大学の Gordon グループを中心として開発されている無償の量子化学計算パッケージ GAMESS にこれらの手法を実装し、一般への利用を広めた。図 2 に最新の GAMESS の主要な機能の一覧と DC 法への対応状況を示す。C は conventional SCF、D は direct SCF、p は並列計算、F はフラグメント MO 計算を示し、太字斜体で書かれた方法は DC 法で計算可能である。

SCFTYP=	RHF	ROHF	UHF	GVB	MCSCF
SCF Energy	CDpF	CDp	CDp	CDp	CDpF
SCF analytic gradient	CDpF	CDp	CDp	CDp	CDpF
SCF numerical Hessian	CDpF	CDp	CDp	CDp	CDp
SCF analytic Hessian	CDp	CDp	-	CDp	Dp
MP2 energy	CDpF	CDp	CDp	-	CDp
MP2 gradient	CDpF	Dp	CDp	-	-
CI energy	CDp	CDp	-	CDp	CDp
CI gradient	CD	-	-	-	-
CC energy	CDpF	CD	-	-	-
EOM energy	CD	-	-	-	-
DFT energy	CDpF	CDp	CDp	-	-
DFT gradient	CDpF	CDp	CDp	-	-
TD-DFT energy	CDpF	-	CDp	-	-
TD-DFT gradient	CDp	-	-	-	-
MOPAC energy	yes	yes	yes	yes	-
MOPAC gradient	yes	yes	yes	-	-

Fig. 2. Capabilities of GAMESS 2009 January R1. Divide-and-conquer calculations can run on the bold-italic methods.

2.3 6 配位超原子価炭素化合物の理論設計

炭素原子が形式的に 12 個の価電子を収容する、6 配位超原子価炭素化合物(12-C-6)の存在が理論的に予測されている。しかしながら、この化合物は未だ合成に成功していない。本研究では、12-C-6 の O-C-O 超原子価結合の安定性について、図 3 の X と Y の置換基を変化させることでその置換基依存性を見積もった。図 4 に C-O 超原子価結合間の結合距離と

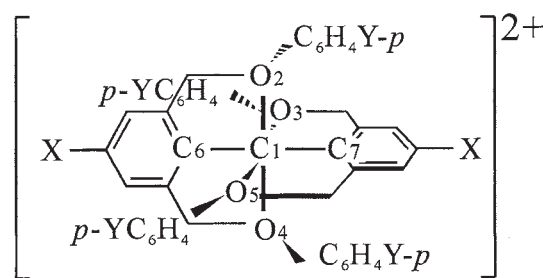


Fig. 3. Structure of 12-C-6 compound.

Hammett 定数との相関を、図 5 に結合エネルギー密度解析によって算出した C-O 超原子価結合間の結合エネルギーと Hammett 定数との相関を示す。X を置換した分子では置換基が電子供与的であるほど超原子価結合距離は短くなり、結合エネルギーも大きくなることがわかった。一方、Y を置換した分子では結合距離変化が小さく、電子供与性基によって著しく結合エネルギーが減少するが電子吸引性基による変化は小さくなった。また、水素原子によって置換したときに最も結合エネルギーが大きくなった。この知見から、X = NO₂, Y = H とした分子を検討したところ超原子価結合領域により強い結合エネルギーを有する分子が得られた。

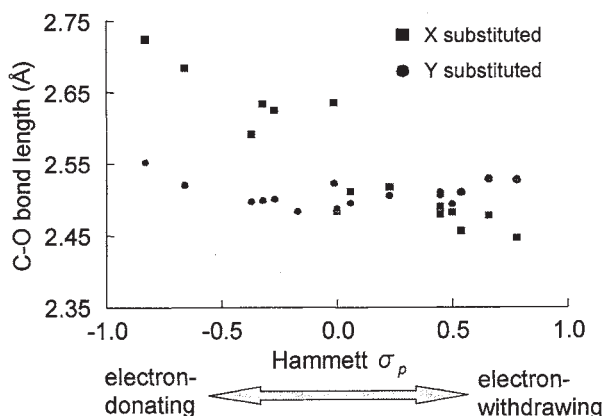


Fig. 4. Relationship between Hammett constants and the C-O bond distance.

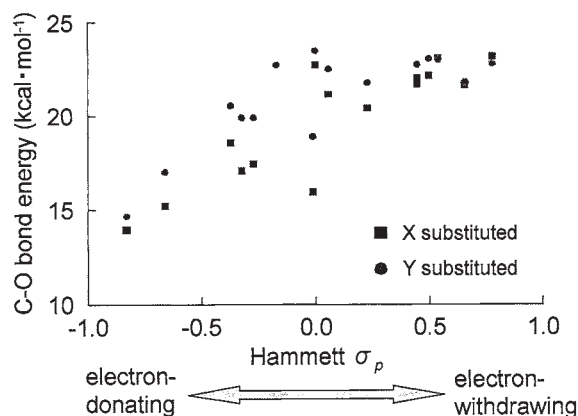


Fig. 5. Relationship between Hammett constants and the C-O bond energy calculated by the energy density analysis.

2.4 平面波基底に対するエネルギー密度解析(PW-EDA)の開発と応用

シリコンカーバイドなどの半導体原料に関連して不飽和炭化水素とシリコン表面との相互作用は興味を持たれ、これまでに数多くの実験的・理論的研究が行われてきた。特に、Si(100)-(2×1)表面におけるアセチレン吸着構造に関しては実験・理論両面から精力的に検討され、図6に示したような二つの吸着構造が提案されている。表1に示すように構造1ではSi-Si結合は開裂しておらず、アセチレンの構造歪みが大きいと考えられる。一方、構造2ではSi-Si結合が開裂し、アセチレン炭素とσ結合し、構造歪みが少ないと考えられる。理論計算から構造1の方が約28 kcal/mol安定であることが示されたが、その安定性の起源は明らかではなかった。

そこで、この二つのアセチレン吸着構造に関して平面波基底第一原理計算プログラムPHASEを用いて計算を行った。用いた交換相関汎関数はPBE汎関数である。通常、平面波基底を用いた場合、局所的な情報を抽出することが困難である。そこで本研究では、Beckeの空間分割関数に基づいて電子密度およびエネルギー密度を原子ごとに分割する解析手法、PW-EDAを開発し応用した。表2に構造2を基準とした両吸着構造の原子のエネルギー差および電荷の差をまとめた。これより、アセチレンの歪みが安定構造の主な要因ではなく、第1層シリコンダイマーの安定性の差が吸着エネルギーの差の起源であることがわかる。また、電荷には両者の差があまり見られないことから、電子密度変化だけでは解析困難な現象でもエネルギー密度変化を調べメカニズムの解明ができることがわかった。

2.5 短時間 Fourier 変換を用いた実時間 TDHF/TDDFT 計算の解析

時間依存 Hartree-Fock 法および時間依存密度汎関数理論(TDHF/TDDFT)は、励起配置を考慮した固有値問題を解くことによる励起エネルギーの計算に一般的に用いられている。別の方法として、外場を考慮した系を実際に時間発展させる実時間 (RT) TDHF/TDDFT があるが、分子系に対する適用例は少ない。本研究では、RT-TDHF/TDDFT を実装し、短時間 Fourier 変換(STFT)を用いて励起スペクトルの時間変化を追跡することにより、電子状態の実時間変化の解析を行った。RT-TDHF/TDDFT 計算では、誘起密度行列の時間発展から各時刻の誘起分極ベクトル $\delta\mathbf{P}(t)$ が得られる。 $\delta\mathbf{P}(t)$ の Fourier 変換により励起スペクトルが、STFT により励起ス

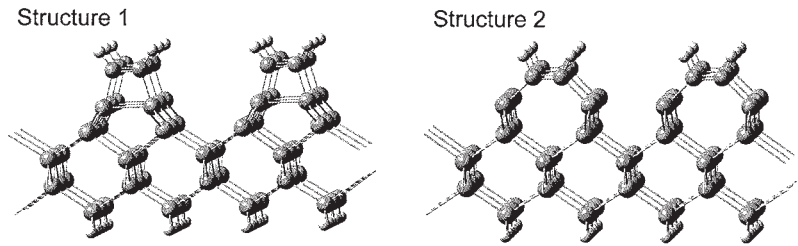


Fig. 6. Adsorption structures of acetylene on a Si(100)-(2×1) reconstruction surface.

Table 1. Bond distances (Å), angle (degrees), and relative energy (kcal/mol) of the two adsorption structures.

	Structure 1	Structure 2
$R(\text{Si-Si})$	2.38	4.09
$R(\text{C-C})$	1.37	1.36
$R(\text{Si-C})$	1.91	1.94
$\angle(\text{Si-C-C})$	105.3	134.5

Table 2. Differences of atomic energies and charges between two adsorption structures.

	Δq^A	ΔE^A (kcal/mol)
C_2H_2		
C	-0.02	-1.10
H	0.00	-4.77
Si slab		
1st layer	0.02	-22.49
2nd layer	0.01	3.72
3rd layer	0.00	-2.69
4th layer	-0.01	-0.32
5th layer	0.00	-0.39
Total	0.00	-28.03

ベクトルの時間変化を表すスペクトログラムが得られる。図 7 に示すホルムアルデヒド CH_2O 二分子を垂直に配向させたモデル系に対して y 軸方向に振動する電場を与えて RT-TDHF 計算を行い、STFT により得られたスペクトログラムを図 8 に示す。横軸が励起エネルギー、縦軸が強度、奥行きが時間を表す。Y および Z 軸方向にそれぞれ分子①および②の π - π^* 遷移に対応する 9.9 eV のピークが現れているが、その強度は Y 軸方向では強 \rightarrow 弱 \rightarrow 強と変化し、Z 軸方向では弱 \rightarrow 強 \rightarrow 弱と変化している。つまり、誘起された電子密度の振動が分子①と分子②の間の分子間相互作用を通して伝播したことがわかる。このように RT-TDHF 計算と STFT によって電子状態のダイナミクスを追跡可能であることがわかった。

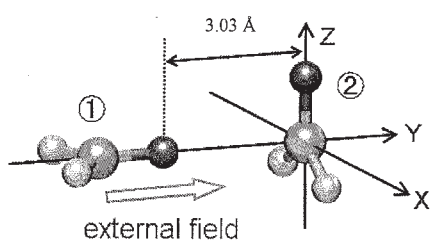


Fig. 7. Model system: two formaldehyde molecules arranged vertically at a distance of 3.03 Å with the external field oscillating in Y-direction.

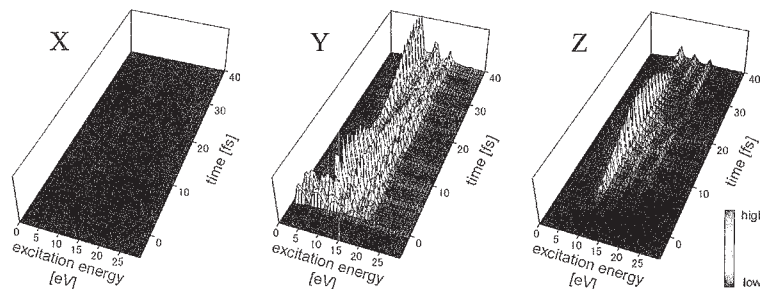


Fig. 8. Spectrograms of the excitation of the model system (shown in Fig. 7) obtained by STFT of polarization vector of RT-TDHF calculation (window length: 5.0 fs, resolution: 0.83 eV).

3 出版実績 (発表、出版実績または予定)

- ★[1] Y. Imamura and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29**, 1555-1563 (2008).
- ★[2] T. Tsuchimochi, M. Kobayashi, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29**, 2311-2316 (2008).
- ★[3] Y. Kikuchi, M. Ishii, K.-y. Akiba, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 37-41 (2008).
- ★[4] H. Nakai, J. Suzuki, and Y. Kikuchi, *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 347-351 (2008).
- ★[5] M. Hojo, T. Ueda, M. Ike, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Mol. Liq.*, **145**, 152-157 (2009).
- ★[6] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044103 (2008).
- ★[7] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8**, 1-12 (2009).
- [8] A. Thompson, S. Saha, F. Wang, T. Tsuchimochi, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 187-195 (2009).
- ★[9] Y. Kikuchi, Y. Imamura, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
- ★[10] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
- ★[11] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2227-2237 (2009).
- ★[12] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
- [13] Y. Imamura, T. Baba, and H. Nakai, *Chem. Lett.*, **38**, 528 (2009).
- [14] 中井浩巳, 化学と工業, **61**, 961 (2008).
- [15] 中井浩巳, 菊池那明, 今村穰, 触媒, **50**, 601-607 (2008).
- [16] 中井浩巳, 日経 BP ムック 早稲田産学連携レビュー2009, 72-73 (2008).
- [17] 小林正人, 中井浩巳, 化学, **64**, 12-16 (2009).
- ★[18] 中井浩巳, 赤間知子, 小林正人, DV-X α 研究協会会報, **21**, 47-54 (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 ナノエレクトロニクス研)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：

C60 内包ナノチューブのエネルギー論

C60 や種々のフラーレンを内包したナノチューブは、炭素ピーポッドと呼ばれ、異なる次元性を有する sp²炭素ナノ複合構造体として98年の発見以降、ナノスケール炭素物質科学の分野で注目を集めている。特に、次元性の違いが誘起する電子構造の差異に起因する、種々の興味深い物性発現が予言、報告なされている。例えば、C60 を内包した金属ナノチューブでは、全炭素系にも関わらず、CNT からフラーレンへの電荷移動

が生じる事が我々によって示されている。

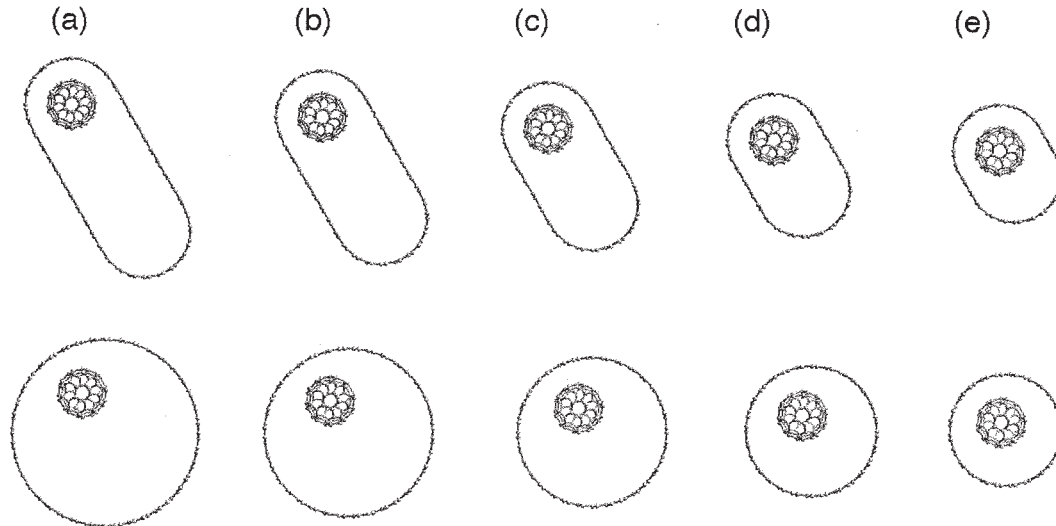


図 1 : Optimized geometries of peapods having walls that consist of (a) (20,20), (b) (18,18), (c) (16,16), (d) (14,14), and (e) (12,12) nanotubes. In each figure, upper and lower structures correspond to nanotubes with the same circumference lengths in elliptical and circular cross-sections, respectively.

ここでは、直径の大きなナノチューブに着目し、そこへの C60 内包のエネッルギー論を調べた。特に、内包によるナノチューブの変形の可能性を調べた。図に变形、非変形のピーポッドの最適化構造を示す。図 1 に示すように、(12,12)から(20,20)までの全てのナノチューブに対して、変形、非変形構造時の内包エネルギー利得の見積を行った。その結果、内包によるエネルギー利得は変形ナノチューブの方が常に大きく、チューブ径によらず、ほぼ C60 あたり 1eV 程度となった(図 2)。他方、非変形ピーポッドでは、チューブ径の増加に伴い内包エネルギーは減少し 0.2eV/C60 に漸近していく(図 2)。この違いは、変形チューブでは C60 を囲む構造が、C60 と 3.3Å の壁間距離領域を大きく有している事によるものであり、また、この C60 近傍の構造がチューブ径増加で変化しない事に起因している。一方、非変形では、チューブ径増加にともなうチューブ曲率の減少により、C60 近傍の局所構造はグラファイトに漸近していく、故に、C60 のグラファイト上の吸着エネルギー0.2eV となる。

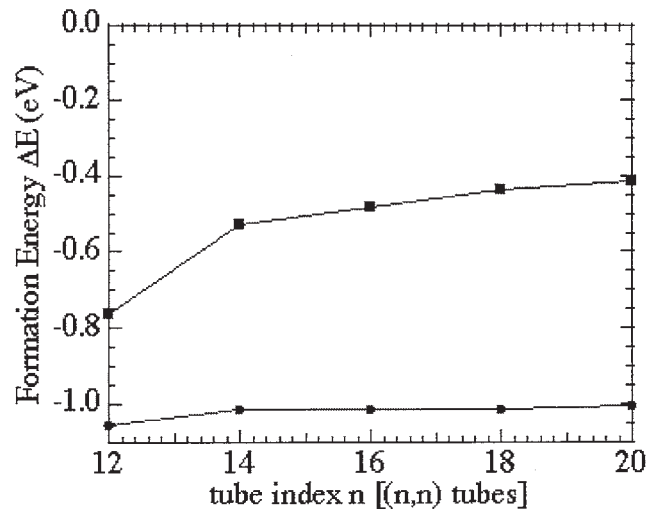


図 2 : Reaction energies per C60 in the encapsulation reaction for the (12,12), (14,14), (16,16), (18,18) and (20,20) armchair nanotubes with circular (blue squares) and elliptical (red circles) cross-sections.

次に、(10,10)ナノチューブ中に内包された C60 分子の長周期の構造変調の可能性を調べた。ここでは、ユニットセルに 2 個の C60 を含んだピーポッドを考えて、その安定構造の探索をおこなった。さらに、実験的に報告がなされている、電子線照射等による C60 の重合化の活性障壁の見積をおこなった。先ず、2 倍周期の範囲での長周期の構造変調は存在し得ない事をあきらかにした。すなわち、ナノチューブ中において C60 は等間隔に配置されているのがエネルギー的に最安定である事があきらかになった。次に、内包 C60 間に [2+2] 結合有するダイマー形成のエネルギー論を調べた(図 3)。その結果、重合化の活性障壁は 1.4eV 程度と見積もられ、ピーポッド構造において、自発的な重合化は起こり得ず、電子線、熱等の何らかの外的要因が重合化を引き起こしている事が示された。

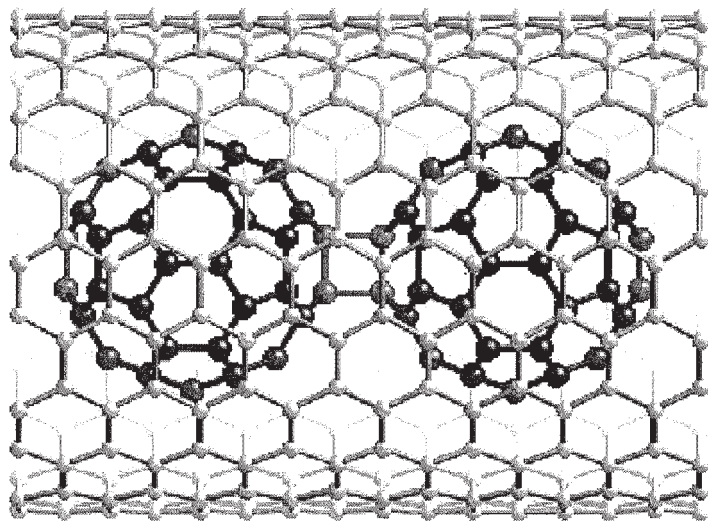


図 3 : Optimized structures of dimerized C60 encapsulated within the (10,10) nanotube. Red and gray circles denote the atoms belonging to the C60 dimer and the nanotube, respectively.

積もられ、ピーポッド構造において、自発的な重合化は起こり得ず、電子線、熱等の何らかの外的要因が重合化を引き起こしている事が示された。

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、C60 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 C60 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、C60 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 π 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。さらに、ジグザグ螺旋度を有するナノチューブに対しても RBM シフトの解析を行い、そのシフトがアームチェアと同様に、太いチューブでは低波数側、細いチューブでは高波数側にシフトする事があきらかになった。この結果を元に、実験による測定の理論解析を行い、実験結果に対する理論的解釈を与えた。

4 発表、出版実績または予定

- Kazuyuki Uchida and Susumu Okada: "Electronic Structure of Carbon Nanotubes in Field-Effect Transistor: A First-Principle Study": Phys. Rev. B, **79**, 085402 (2008).
- Keisuke Sawada, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Takazumi Kawai, and Susumu Okada: "Phase Control of Graphene Nanoribbon by Means of Carrier Doping: Antiferromagnetic, Noncollinear-Magnetic, and Ferromagnetic Phases": Nano Letters, Vol. 9 (1), pp 269--272 (2009).
- Shingo Okubo, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Takeshi Nakanishi, Susumu Okada and Sumio Iijima, "Diameter-Dependent Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes", Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, 571 -- 575 (2009).
- Yohiteru Takagi and Susumu Okada, "Topologically Induced Surface Electron State on Si(111) Surfaces", Surface Science, Vol. 602, 2876--2879 (2008).
- Susumu Okada, "Energetics of Carbon Peapods; Radial deformation of nanotubes and aggregation of encapsulated C60", Physical Review B, Vol. 77, 235419 (2008).

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

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

○ 齋藤 稔、岡崎 功、笹谷耕資（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に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駆使することにより、単純化することなく全原子全自由度の分子動力学(MD)シミュレーションを高精度で行なう。このような MD シミュレーションとそれ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我々の研究の目的である。多くの蛋白質と核酸は水溶液中でのみ機能する。これらの基質と周囲の溶媒からなる全系のすべての相互作用を正しく取り入れるために、著者（齋藤）は、長距離クーロン力の高速計算法（PPPC 法）を考案し、それに基づく MD シミュレーションプログラム COSMOS90 を開発した（1990 年）。更に、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などを定量的に求めることに成功した[文献 1]。

20 年度は昨年度に引き続き、(1) シャペロニンの内部空洞水溶液の拡散係数、シャペロニンの水溶液中の安定構造、シャペロニン中の基質蛋白質の折れ畳、(2) 水溶液中のヘモグロビンの構造変化、(3) グリコシド結合の力場パラメタの開発、これらを使ったエンドポリガラクトソナーゼの基質（そして阻害剤）との結合自由エネルギー差の計算を行った。

2 研究方法、計算方法

MD シミュレーションは、計算科学研究センターの Primequest（64 プロセッサ）上で、高度に並列化された COSMOS90[文献 3]を用いて行った。アミノ酸の力場パラメタとして、AMBER の Force Field 96 を用いた。エンドポリガラクトソナーゼの基質であるガラクトソロン酸、及びその硫黄置換体の力場として、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力場パラメタには、我々が独自に開発した高精度のパラメタを使用した。

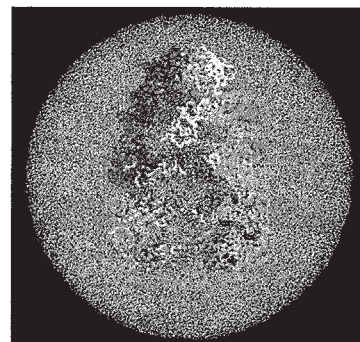


図 1. 内部空洞にラクトアルブミンを含むシャペロニン(断面図)。ラクトアルブミンを桃色リボンモデルで示す。約 110 万原子。

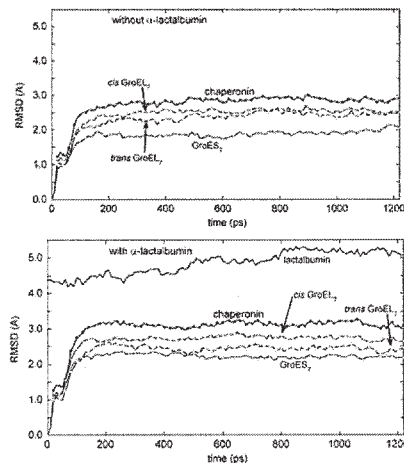


図 2. シャペロニン主鎖の RMSD

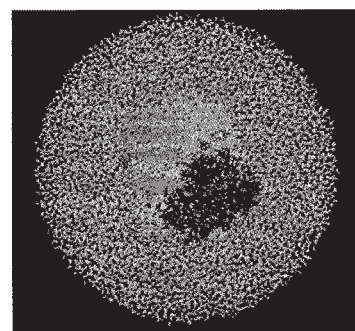


図 3. 水球に浸したヘモグロビン約 10 万原子

3 研究成果

3.1 シャペロニン

シャペロニン(21 量体)の内部空洞水溶液の物性とそれが基質蛋白質 (ラクトアルブミン) の折れ量に及ぼす影響を調べるために、水中のシャペロニン (約 110 万原子、図 1) の全原子全自由度 MD シミュレーションを、基質蛋白質の有無について行った。それぞれ 1220ps まで MD シミュレーションを安定に行うことに成功した (図 2)。内部空洞内水溶液の拡散係数を求めた。また、シャペロニンの水溶液中での安定構造を明らかにした。

3.2 ヒトヘモグロビン

水溶液中のヘモグロビンの四次構造変化を長時間の MD シミュレーションを行って研究している。すでに完了した酸素結合同型 T 状態 (不安定構造) のヘモグロビンのシミュレーション[文献 2]と同様に、酸素非結合同型 T 状態の不安定構造及び安定構造についてもセットアップを行い、それぞれ 25nsec、45nsec のシミュレーションを実施した。得られたトラジェクトリーを解析することによって、ヘモグロビンの水溶液中での四次構造変化を、特に α - β ダイマー間の距離とねじれ角に注目して解析している。

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](図 4)。今年度は、酸素グリコシド結合と硫黄グリコシド結合の二面角 (Φ と Ψ) の力場パラメタを、これらを含むモデル分子 (モノマーとダイマー、図 6) に対して開発した。これらの力場パラメタは、DFT の二面角断熱ポテンシャル曲線を良く再現した (J.Comp.Chem.誌に発表、文献 5、図 5)。開発した力場パラメタと AMBER の力場パラメタを用いて、蛋白質-糖複合体の糖につ

いてグリコシド酸素を硫黄に置換する自由エネルギー摂動計算を行って、基質と阻害剤との結合自由エネルギー差の計算を行っている。

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)
- ★5 M.Saito, I.Okazaki, J. Comp. Chem. (in press)

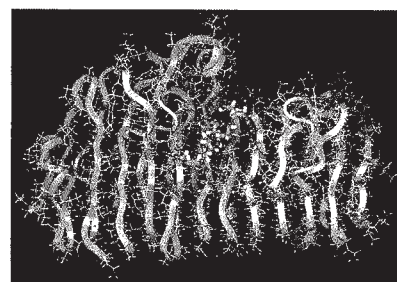


図 4. endoPG とポリガラクトン酸の複合体

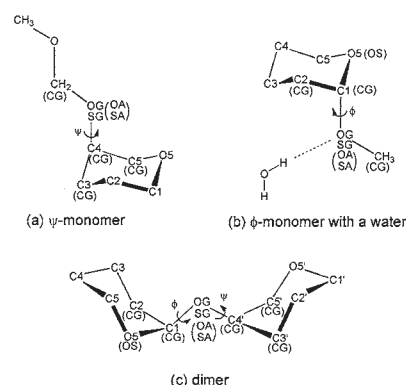


図 5. モデル分子

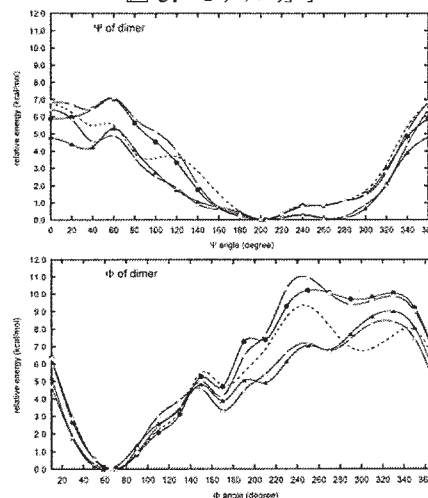


図 6. モデル分子(ダイマー)の断熱ポテンシャル。● : DFT(酸素)、○ : 開発パラメタ(酸素)、▲ : DFT(硫黄)、○ : 開発パラメタ(硫黄)、点線 : Glycam 力場パラメタ

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)、
野内哲也 (茨城大理)、内記達哉 (茨城大理)、吉川 孝 (九州大総合理工学)

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、HITACHI SR16000 上で行った。

3 研究成果

(1) これまでわれわれが報告した、リチウムイノラートとカルボニル化合物との反応によるオレフィン化反応における torquoselectivity は、ヘテロ原子により生じた電子の偏りにより制御されていた。しかし炭素官能基による torquoselectivity の制御は前例が無い。炭素-炭素多重結合はアルキル基よりも高い HOMO と低い LUMO の π 軌道を有し torquoselectivity に効果的であることが期待される。そこで炭素-炭素三重結合 (アルキニル基) に着目した。アルキニルアルキルケトンに対しイノラートを反応させたところ、高い *E* 選択性で四置換オレフィンを得ることに成功した。そこで、量子化学計算を行った。*E*-体、*Z*-体を与える最も安定な遷移状態構造と計算したモデルを図 1 に示す。Gibbs エネルギー差 $\Delta\Delta G^\ddagger$ で比較した結果は、*E*-体を与える TSE1 が、*Z*-体を与える TSZ1 に比べて 8.3 kJ/mol 安定であり、*E* 体が主生成物であるという実験結果と一致する。NBO (Natural Bond Orbital) 解析によると、アルキンの π -軌道と切れる C-O 結合の σ^* -軌道との間の二次軌道相互作用 (図 1、A) が重要であり、TSE1 での軌道相互作用 A が TSZ1 での軌道相互作用 A に比べて 13.7 kJ/mol も大きい。メチル C-H σ 結合と切れる C-O 結合の σ^* -軌道との間の二次軌道相互作用 (図 1、B) も、*E* 選択性を説明する理由の一つである。

アルキニル基のエネルギーレベルの高い π 軌道が電子供与性基として効果的に機能し、アルキニル基が outward に回転したと考えられる。以上の例はアルキニル基の torquoselectivity に関するはじめての実験的な知見である。

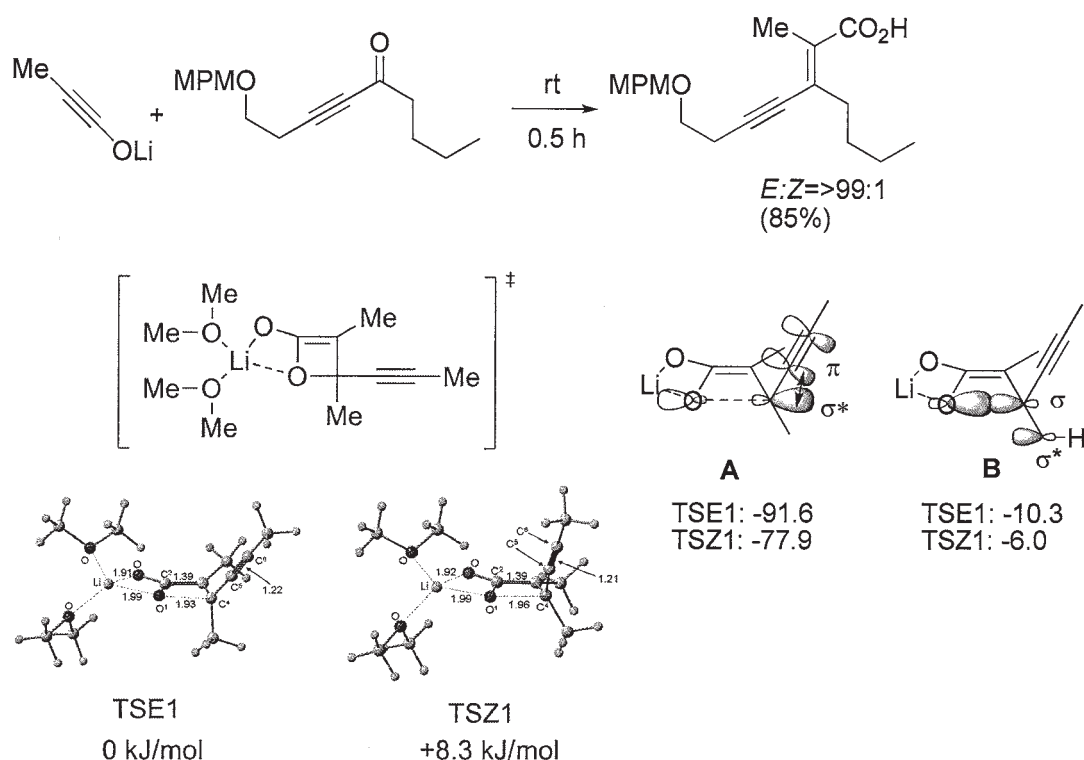


図1 リチウムイノラートのアルキルアルキニルケトンの反応と、アルキルアルキニルオキセテンの開環反応の選択性

(2) アルカリ金属イオンは、生体内で重要な役割を果たしている。溶媒抽出で、協同効果を利用して Li^+ が Na^+ , K^+ と異なり選択的に分離できる配位子として、2-naphthoyltrifluoroacetone とともにかさ高い phenanthroline が有用であることを、実験と理論の共同研究により明らかにした。

また、今年度は主に、生理活性物質であるプロスタサイクリンのシトクロム P450 による生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 ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{FeC}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SH}$) での検討を行った。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。検討の結果、一電子移動を伴う水素転移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、プロスタサイクリンへの異性化反応の成果について述べる。

シトクロム P450 の一つであるプロスタサイクリン合成酵素によってプロスタグランジン H_2 (PGH_2) はプロスタサイクリン (PGI_2) へ異性化される。(図1)

プロスタサイクリンは、血小板凝集阻害作用、血管や気道などの平滑筋拡張作用などを示す。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、昨年度検討したトロンボキサン A_2 生合成と同様に、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

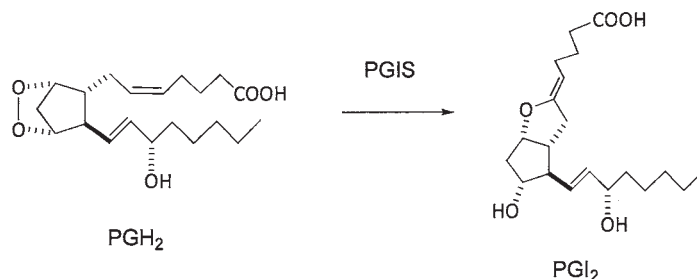


図1 プロスタサイクリン生合成

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 H₂ のモデルとして、二本の側鎖をクロチル基と

ビニル基に置換したモデルを用いた。(図 2) 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 $S = 1/2$ 、 $S = 3/2$ 、 $S = 5/2$ について検討した。検討の結果、反応全体を通して安定であった二重項状態($S = 1/2$)の反応経路及び

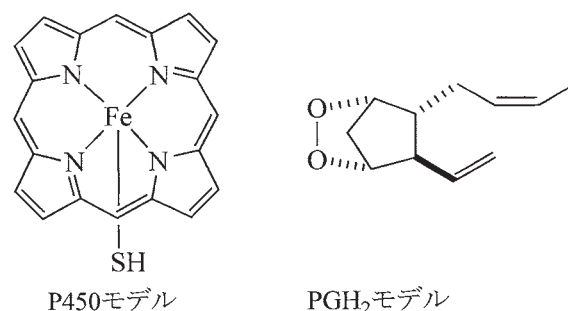


図 2 シトクロム P450 と PGH₂ のモデル

エネルギープロファイルを図 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 1 において O-O 結合開裂が起こる。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、TXA₂ 生合成の場合⁹⁾と同じであった。

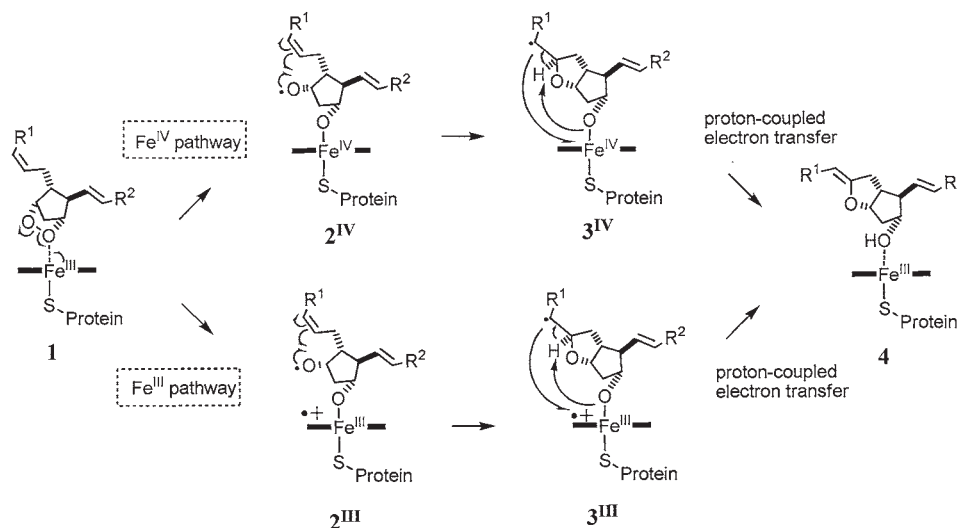


図 3 新たに提唱したプロスタサイクリン生合成の反応機構

エンドペルオキシドが配位した後生成物に至るまでの過程ではこの段階が律速である。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 2^{IV}が形成する。次にアルコキシラジカルと隣接するビニル炭素との結合により、炭素ラジカル中間体 3^{IV}を形成する。そして、最終的に低い活性化エネルギー(5.5 kJ/mol)でプロトン移動が起こり、生成物 4 に至る。興味深いことに、プロトン移動

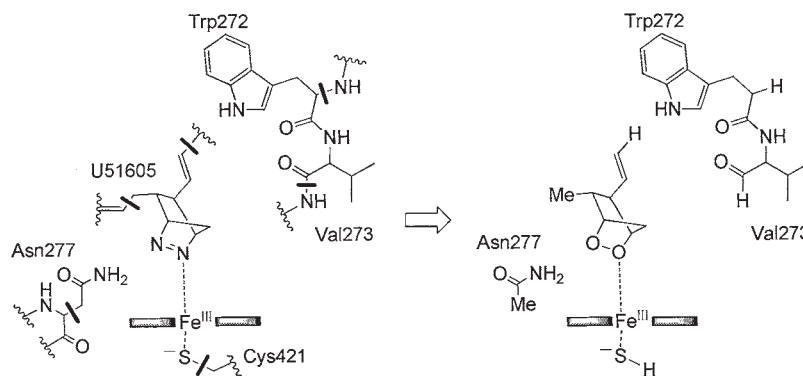


図 4 拡張したモデル系の検討

(3^{IV}→4) における電子状態の変化を分子軌道の解析により検討した結果、プロトン移動が一電子移動を伴うプロトン共役一電子移動(proton-coupled electron transfer, PCET)であることが確認された。

一方、中心鉄が酸化されずに進む経路(図3下、 Fe^{III} pathway)もいままでに提唱されていない新しい経路として示された。律速段階の活性化エネルギーの差が2.2 kJ/mol程度と大きくないので、 Fe^{III} pathway を通り反応が進むことも可能である。また、低スピン状態($S = 1/2$)だけでなく、中間スピン ($S = 3/2$)、高スピン状態 ($S = 5/2$) についても、エンドペルオキシドが P450 の鉄ポルフィリン-チオラート錯体が結合した **1** の段階で検討した。**1** の段階では図2に示される P450 モデルを用いた時六重項高スピン状態が最も安定で、低スピン、中間スピン状態はそれぞれ 22.0, 20.3 kJ/mol 不安定であることがわかった。このような6重項6配位錯体の理論的検討例はあまりないことと、PGIS と PGH2 およびそのアナログ化合物が結合した状態の分光学的解析では低スピン状態のみが観測され、理論計算の結果と一致しない。そこで、報告されている、PGH₂ アナログ U51605 に酵素が結合した結晶構造を用い、U51605 を、PGH₂ モデルに変更し、U51605 周辺のアミノ酸残基を切り取って、図4に示すような拡張したモデルを用い、UB3LYP 密度汎関数法による部分構造最適化の検討を行った。これは、密度汎関数法計算としては大規模系である。その結果、低スピン状態のエネルギーが最も低くなり、中間スピン、高スピンのエネルギーは、それぞれ 13.7 kJ/mol, 8.0 kJ/mol だけ不安定になった。なお、O-O 結合開裂の遷移状態の段階では、中間スピン、高スピンとともに、低スピン状態に比べてエネルギー的に不安定であった。

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。非常に興味深いことは、PGI₂ 生合成と TXA₂ 生合成の両方において、中心鉄が関与する一電子移動を伴う反応を含んでいることである。(PGI₂ 生合成においては、PCET。TXA₂ においては一電子移動を伴う C-O 結合形成。) このことはシトクロム P450 の異性化反応において一電子移動を伴う反応が重要な役割を担っていることを予想させる。

4 発表、出版実績または予定

1. ★新藤, 吉川, 森, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2092-2093 (2009).
2. ★新藤, 森, *Synlett*, **15**, 2231-2243(2008).
3. ★吉川, 伊藤, 森, 新藤, 第6回次世代を担う有機化学シンポジウム, 平成20年5月、東京
4. ★内記, 伊藤, 宇田川, 立川, 石元, 長嶋, 森, 第2回分子科学討論会、2008年9月、福岡
5. ★山口, 内記, 内田, 高妻, 高田, 坂田, 裏出, 森, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2008年8月, 岡崎
6. ★野内, 森, *Chem. Asian J.*, **3**, 1900-1911 (2008).
7. ★野内, 森, 第18回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2008)、名古屋、2008年6月
8. ★森, 野内, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2008年8月, 岡崎
9. ★Tetsuya K. Yanai, Seiji Mori, 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, November 10-13, 2008, Jeju, Korea(Oral Session for Young Scientists)
10. ★野内, 森, *Chem. Eur. J.*, **15**, 4464-4473(2009)
11. ★森, 野内, 第58回錯体化学討論会, 金沢, 2008年9月
12. ★野内, 落合, 森, 第2回分子科学討論会、2008年9月、福岡

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。最近は、「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」や「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、動的性質を調べている。これらに加えて、「ゴム状の高分子溶融体の中にナノサイズの粒子が存在する系」について、実際のスケール関係を考慮した大規模な粗視化分子動力学シミュレーションによって実験で見られる特徴的な応力歪み関係が再現できることを示したことから、ナノサイズの粒子による補強効果の解明が期待され、この系に関する研究を進めている。さらに、障害物中の環状高分子の挙動、星型や dendrimer などのトポロジーに特徴のある高分子の動的性質についても検討し始めている。これらの研究で扱う高分子は、化学的な詳細を無視し、さらに、高分子間の相互作用として引力を無視したものであり、これらの研究は、高分子の鎖長が長いことに起因する性質を系統的に明らかにしようとするものである。鎖長の長い高分子が多数存在する系については、実験的研究は豊富にあるものの、系の本質を再現したシミュレーション研究は計算コストが多いため比較的少ない。最近の計算機能力の進展により、漸く現実的な時間で研究ができるようになったところであり、シミュレーションにより系の本質を再現する研究は非常に興味深い。

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。われわれのシミュレーション結果やスケール解析から、薄膜状に拘束することによって、絡まりあいの長さ N_e が大きくなり、絡まりあいの効果が相対的に弱まり、緩和が速くなることがわかった。薄膜の厚さ W を小さくすることで絡まりあいの効果が弱まることを直接的に確かめるためには、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。

環状高分子の溶融体については、最近、合成方法の進展により高純度な環状高分子溶融体を生成できるようになったことから、実験的な研究が盛んに行われている。特に、環状高分子の溶融体では絡まり合いが起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、環状高分子の溶融体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。我々の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い、線状高分子鎖が存在しない場合に絡まりあわないことを確か溶融体ともに、線状高分子が混ざった場合の詳細な振る舞いなどを明らかにしようと考えている。

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[4]や Kremer-Grest 模型[5]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溶融体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。また、分子動力学法は、力の計算を粒子ごとに行うことができることから、並列化に比較的適している。

我々の研究では、高分子の緩和モード・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[1,6,7]。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。緩和モード X_p の試行関数として、 $X_p(Q) = \sum_{i=1}^N f_{p,i}^{(n)} \bar{R}_i^{(n)}(t_0/2; Q)$ 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 $\bar{R}_i^{(n)} = (1/n) \sum_{k=1}^n R_{(i-1)n+k}$ の時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t) = \langle \bar{R}_i^{(n)}(t) \cdot \bar{R}_j^{(n)}(0) \rangle / 2$ を記録する。ここで、 $N = nN'$ および $R_j = r_j - (1/N) \sum_{i=1}^N r_i$ である。シミュレーションで求めた時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t)$ に対する一般化固有値問題

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

を $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} C_{i,j}^{(n)}(t) f_{q,j}^{(n)} = \delta_{p,q}$ 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 $f_{p,i}^{(n)}$ と対応する緩和率 λ_p を評価することができる。実際に、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 -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。なお、環状高分子の場合、並進対称性から、緩和モードを表す変分パラメータ $f_{p,i}^{(n)}$ は、 \cos 関数となることから、位置座標の時間相関行列から直接緩和モードの時間相関関数を求め、その単指数緩和の振る舞いから緩和率 λ_p を評価することができる。

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、ボンドフラクチュエーション模型を用い、 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_c 、絡まりあい点間の距離の 2 乗平均 a^2 、摩擦係数 ζ に与える変化をスケーリング関係から評価する。

一方で、環状高分子の高分子溶融体のシミュレーションでは、Kremer-Grest 模型を用い、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。

3 研究成果

われわれのこれまでの研究では、2 枚の平行な板の間に閉じ込められた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。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 τ 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 τ がわずかに大きくなった。 N が約 100 よりも大きい場合には、 W が小さいほど、 τ は急激に小さくなった。最長緩和時間 τ が N の α 乗に従っているとみなして、 $N=256,512$ で N に対する冪指数 α を評価すると、 $W=8$ の場合、 α は約 2.8、 $W=16$ の場合、 α 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 α の値約 3.5 に比べると明確に小さい値である。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 ζ 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 つのスケールリング関係から、 τ/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 α と $\beta \gamma$ の値が求まる。 R_g^2 は N に比例し、先に求めた α の値から β の値が求まる。結果として、 N_e は 3.44 倍、 a^2 は 4.76 倍、 ζ は 1.38 倍となることがわかった。薄膜状に拘束することによって、絡まり合いの長さが大きくなる振る舞いは、Cavallo らの最近の研究[8]によるネットワーク構造の骨の構造を抽出する Primitive Path Analysis[9] (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) でも同様な結果が得られている。今後は、薄膜の厚さ W を小さくすることで絡まり合いの効果が弱まることを直接的に確かめるために、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。また、垂直方向の運動に対する拘束の影響を調べるために、格子座標ではない Kremer-Grest 模型を用いた研究を行う予定である。

一方で、環状高分子溶融体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 τ 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 模型の線状の高分子鎖溶融体は、体積分率 0.5 のボンド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。一方、環状高分子の場合には、 $N=512$ の場合でも、線状高分子の特徴的な振る舞いである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、環状高分子の個々の振る舞いについて実験との対応を検討することや、障害物中の 1 本の環状高分子の挙動を解析するなど、より詳細な挙動の解明を行うことを考えている。

なお、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法の大規模シミュレーションを行うために、これまでの研究に利用したコードをもとにして、超並列で計算できる Kremer-Grest 模型のコード開発を行った。本課題とは別に、地球シミュレータを用いて、ポリマーとフィラーなどの実際のスケール関係を考慮した予備的計算を行った結果、従来ではシミュレーションで再現困難とされていた応力・歪みの関係が再現できることがわかった。ゴム状の高分子溶融体の系の大規模な粗視化模型シミュレーションは、さまざまな実験との対応や、マルチスケールマルチフィジックスの研究対象として、興味深いことから、ゴム状の高分子溶融体の系に関する基礎的な検討を行っていく予定である。

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, H. Suno, Y. Shinohara, and Y. Amemiya: Rheo Acta. Vol. 47

(2008) pp. 537-541.

- K. Hagita and T. Teramoto: *Phys. Rev. E* **77** (2008) 056704.

国際会議発表

- K.. Hagita:” Development of Two-dimensional pattern Reverse Monte Carlo Analysis for Two-dimensional Surface”, Surfaces and Interfaces in Soft Matter and Biology The impact and future of Neutron Reflectivity (Grenoble, France) (2008.05)
- ★K. Hagita, Y. Bito, Y. Minagawa, M. Omiya, and H. Takano: “Molecular Dynamics Simulations of 100nm Size Rubber Composites by Large-scale Supercomputers” International Rubber Conference 2008 (Malaysia) (2008.10)
- ★K. Hagita, and H. Takano: “Simulation Study of Dynamical Properties of a Polymer Chain in a Melt”, de Gennes Discussion Conference (於シャモニー, France) (2009.2)
- ★K. Hagita, Y. Bito, Y. Minagawa, M. Omiya, H. Morita, M. Doi, H. Takano:” Stress-Strain Relation of Tire Rubber Consist of Entangled Polymer, Fillers and Crosslink”, March Meeting 2009, American Physical Society (於ピッツバーグ, USA) (2009.3)

国内会議発表

- ★萩田克美: “高分子系の粗視化分子動力学法の超並列大規模コードの開発”, 次世代スーパーコンピューティング・シンポジウム 2008 (於 東京 MY PLAZA ホール)
- ★萩田克美、高野宏: “2次元空間中の環状高分子熔融体の統計的性質”, 日本物理学会 2008年秋大会 (於 岩手大学)
- ★萩田克美、尾藤容正、皆川康久、新宮哲、上原均、数納広哉、大宮学、森田裕史、土井正男、高野宏: “粗視化分子動力学法を用いたフィラー入りゴムの実スケール・シミュレーション”, 日本ゴム協会 第20回エラストマー討論会 (於 名古屋国際会議場)
- ★萩田克美: “タイヤ材料の大規模粗視化分子動力学法解析を実現するための超並列コードの開発”, High Performance Computing Symposium 2009 (於 東京大学) (2009.1) invited.
- ★萩田克美、高野宏: “粗視化モデルを用いたポリマー・フィラー系の変形の分子動力学シミュレーション”, 日本物理学会 第64回年次大会 (於 立教大学)

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—, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [4] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [5] K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5057.
- [6] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [7] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.
- [8] A. Cavallo and T. Kreer: private communication.
- [9] S. K. Sukumaran, G. S. Grest, K. Kremer, R. Everaers: *J. Poly. Sci* **43** (2005) 917.

蛋白質の動的構造と機能の解析

Dynamic Structure of Proteins and its Functional Significance

○木寺 詔紀、西方 公郎、成富 佑輔、山根 努、渕上 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その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1次元情報であるアミノ酸配列によって規定され、それにもとづいて特定の機能が発現される。20種類のアミノ酸から構成される種々のタンパク質分子の性質は多様性に満ち溢れており、統一的な把握など困難に思われる。しかし、タンパク質といえどもひとつの分子であることには変わりなく、物質科学の範囲内で原子レベルの相互作用に基づいてその性質を理解できるはずである。本プロジェクトでは特にタンパク質の動的構造に着目し、全原子分子動力学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、高度な機能が発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、膜タンパク質である「光シグナルの伝達する光受容タンパク質・センサーロドプシンII (SRII) とトランスデューサータンパク質 HtrII の複合体」を取り上げ、脂質二重膜中での長時間分子動力学計算を行った。なお、研究計画では「ATP 合成酵素の膜内在部分であるF0 モーター」もターゲットとして予定していたが、時間不足のため実際に取り組むことはできなかった。

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

センサーロドプシンII (SRII) /トランスデューサータンパク質 HtrII 複合体のシミュレーションには、複合体の結晶構造 (PDB ID: 1H2S) を用いた。この結晶構造では、シグナル伝達において重要な役割を担うHtrII の HAMP ドメインが欠失している。HAMP ドメインは compact 状態と dynamic 状態との間で動的平衡にあることが知られている。compact 状態は 4-helix bundle 構造であることが示唆されているため、NMR で構造が決定された類縁タンパク質の構造 (PDB ID: 2ASW) を用いたホモロジー・モデリングによってモデルを作成した。一方、dynamic 状態の構造はよくわかっていないため、4-helix bundle モデルの対極となる構造として loop-extended モデルを作成した。HAMP ドメインの2つのモデルそれぞれを複合体の結晶構造にドッキングさせた後、欠失している SRII の C 末端部分と HtrII の N 末端部分を補い、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 4-helix bundle モデルの場合 (図 1(a)) で約 19 万原子、loop-extended モデルの場合 (図 1(b)) で約 29 万原子となった。

2.2 分子動力学シミュレーション

分子動力学 (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 SRII/HtrII 複合体 4-helix bundle モデル

複合体の 4-helix bundle モデルを脂質二重膜への埋め込む際、2つの異なる方法を適用し、それぞれ 100 ns のシミュレーションを行った。2つの系において膜貫通部位および HAMP ドメインの構造は安定であり、複合体は同じ配置へと収束した。また、シミュレーションの結果は電子常磁性共鳴 (EPR) の実験から得られる距離情報を満たしており、HAMP ドメインの溶媒露出度や運動性 (図 2) も compact 状態の実験結果と整合的であった。以上より、構築したモデルは生体内における複合体の状態を再現していると考えられる。

3.2 SRII/HtrII 複合体 loop-extended モデル

このモデルでは 10 ns のシミュレーションを 3 回行い、その結果を総合的に解析した。3回のシミュレーションにおいて、膜貫通部位の構造はいずれも安定であったが、HAMP ドメインはループ部分が大きく揺らいで多様な構造を取り、1つの構造で安定することはなかった。また、シミュレーションの結果は EPR 実験で得られる距離情報や HAMP ドメインの溶媒露出度、運動性 (図 2) のいずれと比較しても有意な違いを示していた。したがって、生体内において loop-extended モデルのような構造は実現しておらず、HAMP ドメインの dynamic 状態は 4-helix bundle モデルと loop-extended モデルの中間的なものであると予想される。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★西方、瀧上、池口、木寺、「センサリーロドプシンII／トランスデューサー複合体の分子動力学研究」、第 8 回日本蛋白質科学会年会、2008 年江戸川区。
- [2] ★西方、瀧上、池口、木寺、「センサリーロドプシンII／トランスデューサー複合体の HAMP ドメインのモデル構造：分子動力学研究」、日本生物物理学会第 46 回年会、2008 福岡。
- [3] T. Yamane, H. Okamura, M. Ikeguchi, Y. Nishimura, A. Kidera, "Water-mediated interactions between DNA and PhoB DNA-binding/transactivation domain: NMR-restrained molecular dynamics in explicit water environment", *Proteins*, **71**, 1970-1983 (2008).

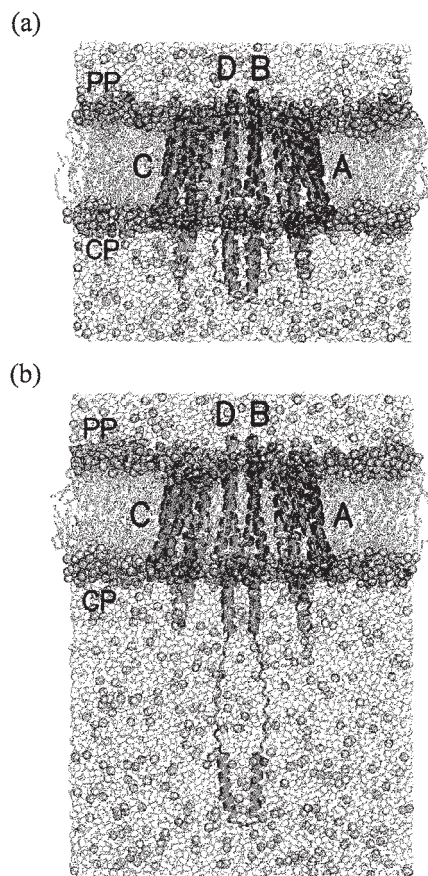


図 1. 脂質二重膜中の SRII/HtrII 複合体：(a) 4-helix bundle モデル、(b) loop-extended モデル。

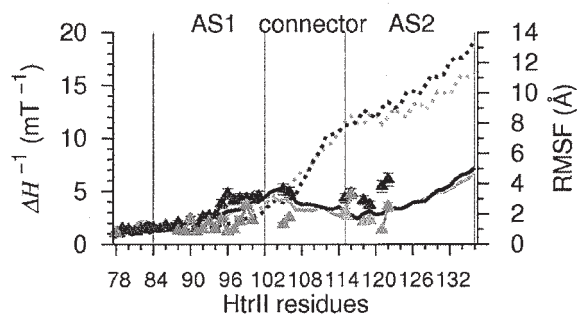


図 2. HAMP ドメインの運動性：EPR 実験によって得られたモビリティ（三角印。緑：compact 状態、赤：動的平衡状態 (1:1)）とシミュレーションにおける C α 原子の揺らぎ（実線：4-helix bundle モデル、破線：loop-extended モデル）。

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

○小野倫也、後藤英和、饗庭秀一郎、岩見一央、北島秀樹、太田督（大阪大学）

1 研究目的、内容

近年電子デバイスのダウンサイジングは著しく、トランジスタに用いられている酸化シリコンを主とするゲート絶縁膜の膜厚は非常に薄く、ナノメートルオーダーになってきている。このような薄膜における電子の輸送は、エネルギーの散逸を伴わない弾道的な輸送特性を示すため、バルクと同じように古典的な法則のみを用いて説明することは不適切であり、量子論的効果も考慮しなければならない。今後もデバイスの集積度を上げてゆくためには、量子論的な電子輸送による半導体/絶縁体界面でのゲートリーク電流特性の変化を理解することがひとつの重要課題である。ところが、このようなレベルの物理・化学現象は実験方法や実験条件に左右されるため、いまだ解明されていない部分が多い。正確な物理・化学現象解明のためには、実験による解析に加えて理論計算による解析も必要である。一方、計算物理の分野では、これまでは人工的なモデルを仮定した計算が中心であったが、近年の計算機および計算手法の発展により、このようなナノスケールでの電子輸送現象の第一原理計算予測が可能になってきた。特に、これまで行われてきた実験の理論的裏づけや未知のナノスケール構造体の持つ電子輸送特性の予測が精力的に行われている。そこで我々は半導体デバイスのゲート界面部分のリーク電流の理論的解析を行うため、酸化膜厚が約 14 Å の Si/SiO₂ を対象に第一原理に基づく計算を行い、界面欠陥とリーク電流量の相関を調べた。

2 研究方法、計算方法

本研究では、我々のグループで開発した実空間差分法に基づく第一原理電子状態・電気伝導特性計算コードを用いた。この計算手法は、従来の第一原理計算手法である平面波や原子波動関数といった基底関数で波動関数やポテンシャルを展開する手法とは異なり、任意の空間上に散りばめたグリッドポイント上の波動関数やポテンシャルの値を直接求める方法である。そのため、平面波展開法のようにモデルが周期的である必要はなく、また原子波動関数展開法のように基底関数の非完全性による計算精度の劣化といった問題も無い。したがって、本研究のように薄膜を挟んだ電極間をトンネルする電子の振る舞いを正確に計算することが可能である。図 1 に計算モデルを示す。原子核からのクーロンポ

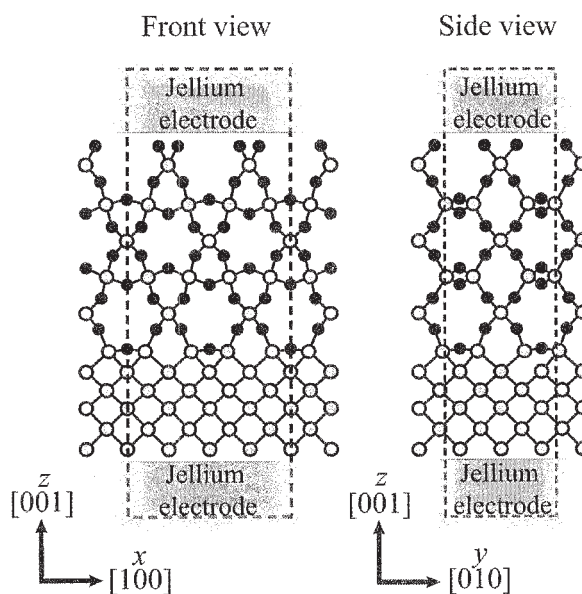


図 1 計算モデル。灰丸がシリコン原子、黒丸が酸素原子。

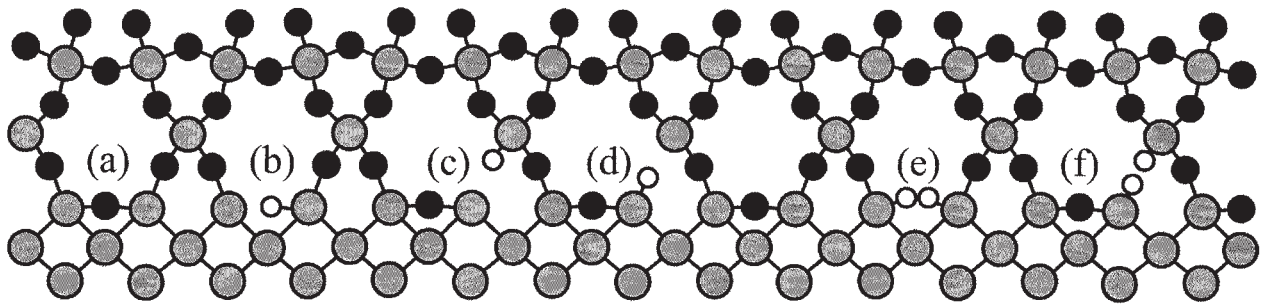


図2 界面欠陥構造。白丸は水素原子。(a)無欠陥モデル。(b)界面第一層酸素原子が脱離し、1つの水素原子でダングリングボンドを終端したモデル。(c)界面第二層酸素原子が脱離し、1つの水素原子で下方のダングリングボンドを終端したモデル。(d)界面第二層酸素原子が脱離し、1つの水素原子で上方のダングリングボンドを終端したモデル。(e) 界面第一層酸素原子が脱離し、2つの水素原子でダングリングボンドを終端したモデル。(f) 界面第二層酸素原子が脱離し、2つの水素原子でダングリングボンドを終端したモデル。

テンシャルはノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は局所密度近似を用いた。Si/SiO₂ 界面は 7.7 Åのシリコン層と約 14Åの酸化物層からなり、これを半無限に続くアルミニウムの Jellium 電極間に挟んだ。界面に垂直な方向には半無限に Jellium が続く境界条件を課し、平行な方向には周期境界条件を課している。界面領域部分の波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、電極間を流れるリーク電流はランダウアーの公式を用いて計算した。そして図2に示すように界面部分に様々な原子レベルでの欠陥を作成し、欠陥とリーク電流の相関を調べた。一般にシリコン酸化膜作成過程においては、水素雰囲気中で減処理を行いモデル(e)や(f)のようにダングリングボンドを水素原子で終端化する。しかし、シリコン原子と水素原子の結合力は弱く、デバイス動作中に熱電子によって容易に水素原子が脱離し、モデル(b)、(c)、(d)のような状態になる。したがって、図2に示すような原子構造は、実デバイス中で予想される界面欠陥構造である。

3 研究成果

表1に、欠陥がないモデル(a)のリーク電流量を1とした場合の各モデルのリーク電流量の比を示す。ダングリングボンドのあるモデル(b)、(c)、(d)は劇的にリーク電流が増加しているのに対し、ダングリングボンドのないモデル(a)、(e)、(f)はリーク電流量が少ない。これは、水素による欠陥の減処理が有効に機能している証拠である。

次に、ダングリングボンドが存在する場合におけるリーク電流量の違いについて考察する。図3に界面の局所状態密度(LDOS)を示す。LDOSは下記の式にしたがって界面に平行な面上で積分した。

$$\rho(z, E) = \iint |\psi(r, E)|^2 dx dy. \quad (1)$$

表1 各モデルのリーク電流量の比。モデル(a)の場合を1.0としている。

Model	Current ratio
(a)	1.0
(b)	3.9
(c)	12.6
(d)	534.3
(e)	0.9
(f)	1.6

モデル(b)の場合、ダングリングボンドが界面に平行な方向を向いているので、欠陥準位の酸化膜領域への侵入が少ない。また、モデル(c)の場合においても、ダングリングボンドが界面に垂直な方向を向いているにも関わらず、ダングリングボンドを持つシリコン原子がシリコン基板側に沈み込んでいるため、欠陥準位の酸化膜領域への侵入がほとんどない。一方、モデル(d)の場合、ダングリングボンドが界面に垂直な方向を向いており、且つ酸化膜中に存在するため、酸化膜中に欠陥準位を形成する。したがってトンネル障壁が短くなりリーク電流が増大するものと考えられる。このように500倍以上のリーク電流の増加は、絶縁特性の劣化に深刻な影響を与えることが予想される。本研究により、今後の界面原子構造の設計に重要な指針が得られた。

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。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★Y. Egami, T. Ono and K. Hirose: First-principles study on STM current images of C_2H_2 -adsorbed Si(001) surface, *Surf. Interface Anal.* **40**, 1063, (2008).
- [2] ★H. Kitajima, Y. Egami, H. Nakayama, K. Hirose and T. Ono: First-principles study on electronic structure of fullerene polymers, *Surf. Interface Anal.* **40**, 1067, (2008).
- [3] ★J. Otsuka, K. Hirose, and T. Ono: First-principles calculation of electronic polarization of III-V nanotubes, *Phys. Rev. B.* **78**, 035426, (2008).
- [4] ★T. Ota, K. Hirose, and T. Ono: First-Principles Study on Magnetic Ordering of Al Infinite Single-row Atomic Wire, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064240, (2009).
- [5] ★T. Ono: First-principles study on even-odd conductance oscillation of Pt atomic nanowires, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6256, (2009).
- [6] ★T. Ono: First-principles study of leakage current through a Si/SiO₂ interface, *Phys. Rev. B.*, **79**, 195326 (2009).
- [7] ★S. Saito, T. Ota, J. Otsuka, and T. Ono: Electronic Polarization of AlN Nanotubes: A First-Principles Study Using

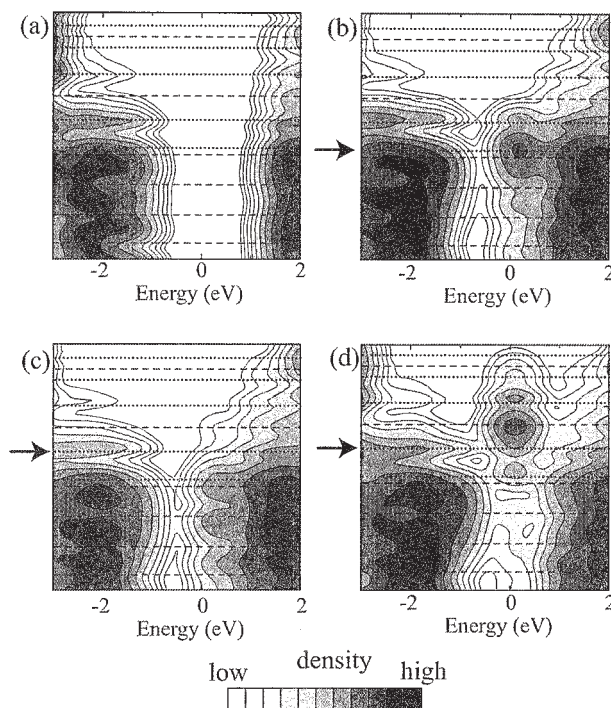


図3 界面の局所状態密度(LDOS)。(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ図2のモデル(a)、(b)、(c)、(d)に対応する。

Wannier Functions, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, accepted.

- [8] ★T. Ono K. Hirose and H. Goto: Real-Space Calculation Procedures for Electron Transport Properties of Nanostructures - Overbridging Boundary-Matching Method and Impulse-Response Method -, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, accepted.
- [9] ★S. Tsukamoto, Y. Egami and T. Ono: Ballistic Electron Transport through Atomic Nanowires, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, accepted.

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）、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Siデバイスの微細化は極限に達し、近年のナノデバイスは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て現在では、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」という分野の創成とともにその産業応用の可能性を目指している。昨年度までに「一般化された電荷中性点」等の新しい界面物理の概念構築に成功したが、本年はさらに欠陥等を含んだ現実の界面に対する研究を行った。

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（現東北大学）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 MONOS型メモリの電荷蓄積機構の研究

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。MONOS型メモリはSiN/SiO₂の界面をその構成要素としているため、界面付近での原子の相互拡散がどのようにメモリ動作に影響するかを考察することは科学的そして産業的に極めて重要となる。計算の結果、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た。具体的には、SiN膜中に酸素原子が混入されると、メモリの書き込み/消去動作の基本である電子及びホール注入による荷電状態の変化による混入して0原子が2配位にも3配位にもなりうることを明らかにした。これは書き込み/消去動作によって0が混入したSiN膜の構造が崩壊する可能性を示している。このことは、実用的に0が多く混入しているSiNを実用的に使いこなすのは困難が伴うことを示唆しており、産業上も重要な結果である。これに対し、N空孔のみを有するSiN膜に対して書き込み/消去を行ってもヤン・テラー効果に対応したN空孔周辺の構造変化が生じるのみで、構造が大きく崩れることはなかった。このことは、N空孔にキャリアを注入する方式でMONOS型メモリを作製すれば、メモリ動作を多数回行ってもその特性は維持できることを示しており、理想的なMONOS型メモリが実現できることを示唆している。しかしながら、0を混入しないとSiN膜中にN空孔等の欠

陥の数が十分に形成されないことが実験的に示唆されていることを考慮すると、最適な 0 混入量が存在することを示唆している。

3.2 オーミック接触の新しい物理モデルの提案

金属と半導体のオーミック接触作製は、様々なデバイスや量子ホール効果等の物性実験において欠かせない技術である。特に、将来の LSI に導入が期待されている金属ソース/ドレインの作製のためには金属とシリコンの界面にナノスケールのオーミック接触を作る必要があり、このとき仕事関数の制御が次の技術的な難題である。これまでオーミック接触は、ショットキー障壁高さを制御することによって達成されていると考えられてきた。しかしながら、これまでの界面物理の知見は、金属と半導体の界面でフェルミレベルピニング現象が起こるため、ショットキー障壁高さの制御が困難であることを示している。そのため、従来のオーミック接触のバンドダイアグラムはフェルミレベルピニング現象との矛盾を含んでいると考えられる。

このような観点から、本研究では実験で得られるオーミック接触と第一原理計算で考察した金属/半導体界面のフェルミレベルピニング現象の双方に矛盾のない、新たなオーミック接触のモデル(図 1)を提案した。このモデルでは、ショットキー障壁の広い範囲のエネルギー領域に多数の欠陥レベルが存在しており、電子はこの欠陥レベルを介した共鳴トンネルによる伝導によってオーミック接触が達成されていると考えている。さらに詳細について、今後の研究で本モデルの真偽も含めて検討してゆく予定である。

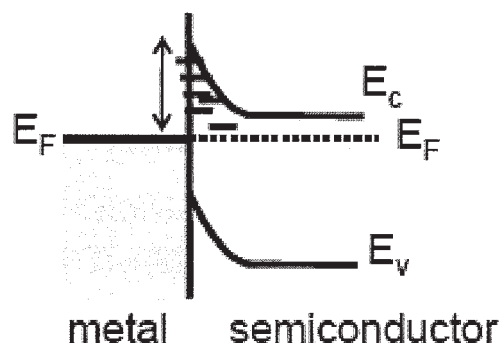


図 1 : 本研究で提案した新たなオーミック接触のモデル

3.3 Si 基板中の B 不純物の効果の研究

B がドーピングされている Si における Si/SiO₂ 形成においては B 不純物が SiO₂ 本来の 4 配位構造ではなく酸素原子と 3 配位の構造を形成する化学的性質の相違が界面形成に直接影響するため、B の効果によって Si/SiO₂ 界面にラフネスが生じやすくなることを示唆する結果を計算科学の立場から明らかにした。

4 発表、出版実績または予定

【出版実績】

- M. Kadoshima, T. Matsuki, S. Miyazaki, K. Shiraishi, T. Chikyo, K. Yamada, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, “Effective-Work-Function Control by Varying the TiN Thickness in Poly-Si/TiN Gate Electrodes for Scaled High-k CMOSFETs”, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, Vol 30, 466-468 (2009)
- Y. Kita, S. Yoshida, T. Hosoi, T. Shimura, K. Shiraishi, Y. Nara, K. Yamada, and H. Watanabe, “Systematic study on work-function-shift in metal/Hf-based high-k gate stacks”, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol 94, Art. No. 122905 (2009)
- M. Muraguchi, K. Shiraishi, T. Okunishi, K. Takeda, “Theoretical study of the time-dependent phenomenon of photon-assisted tunneling through a charged quantum dot”, JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER, Vol 21, Art. No. 064230 (2009).

- N. Umezawa, M. Sato, K. Shiraishi, “Reduction in charged defects associated with oxygen vacancies in hafnia by magnesium incorporation: First-principles study”, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol 93, Art. No. 223104 (2008).
- M. Muraguchi, Y. Takada, S. Nomura, and K. Shiraishi, “Theoretical Study of the Time-Dependent Phenomena on a Two-Dimensional Electron Gas Weakly Coupled with a Discrete Level”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 7807-7811 (2008)
- M. Sato, C. Tamura, K. Yamabe, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamada, R. Hasunuma, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, “Cathode Electron Injection Breakdown Model and Time Dependent Dielectric Breakdown Lifetime Prediction in High-k/Metal Gate Stack p-Type Metal-Oxide-Silicon Field Effect Transistors”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 3326-3331 (2008)
- Y. Takada, M. Muraguchi, and K. Shiraishi, “Quantum cascade multi-electron injection into Si-quantum-dot floating gates embedded in SiO₂ matrices”, APPLIED SURFACE SCIENCE, Vol 254, 6199-6202 (2008)
- N. Umezawa, K. Shiraishi, Y. Akasaka, A. Oshiyama, S. Inumiya, S. Miyazaki, K. Ohmori, T. Chikyow, T. Ohno, K. Yamabe, Y. Nara, and K. Yamada, “Chemical controllability of charge states of nitrogen-related defects in HfO_xN_y:First-principles calculations”, PHYSICAL REVIEW B, Vol 77m Art. No. 165130 (2008)
- M. Sato, K. Yamabe, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamada, C. Tamura, R. Hasunuma, S. Inumiya, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, “Comprehensive analysis of positive and negative bias temperature instabilities in high-k/metal gate stack metal-oxide-silicon field effect transistors with equivalent oxide thickness scaling to sub-1 nm”, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 2354-2359 (2008)
- Y. Sakurai, S. Nomura, K. Shiraishi, M. Ikeda, K. Makihara and S. Miyazaki, “Temperature dependence of capacitance of Si quantum dot floating gate MOS capacitor”, J. Phys.: Conf. Ser. Vol, 50, 022071 (2009)
- Y. Takada, M. Muraguchi, S. Nomura and K. Shiraishi, “Theoretical studies of coupled quantum dot system with a two-dimensional electron gas in the magnetic fields”, J. Phys.: Conf. Ser. Vol, 150, 022083 (2009)
- M. Muraguchi, Y. Takada, S. Nomura and K. Shiraishi, “Theoretical study of the electron dynamics of a quantum wire coupled with the quantum dots”, J. Phys.: Conf. Ser. Vol. 150, 022061 (2009)

【発表（招待講演のみ）】

-
- K. Shiraishi, T. Nakayama, S. Miyazaki, A. Ohta, Y. Akasaka, H. Watanabe, Y. Nara and K. Yamada, “Theoretical investigations on metal/high-k interfaces”, 2008 International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Beijing, China (Oct. 20-23, 2008).
- K. Shiraishi, T. Nakayama, T. Nakaoka, A. Ohta and S. Miyazaki, “Theoretical Investigation of Metal/Dielectric Interfaces -Breakdown of Schottky Barrier Limits-”, 214th Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, AZ., USA, (May., 2008).
- K. Shiraishi, “What happens at nano-scale interfaces?”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, (November 9-13, 2008, Tokyo)
- N. Umezawa, K. Shiraishi, K. Kakushima, H. Iwai, K. Ohmori, K. Yamada and T. Chikyow, “Relation Between Solubility of Silicon in High-k Oxides and the Effect of Fermi Level Pinning”, 214th Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, AZ., USA, (May., 2008)

- S. Miyazaki, H. Yoshinaga, A. Ohta, Y. Akasaka, K. Shiraishi, K. Yamada, S. Inumiya, M. Kadoshima and Y. Nara, “Photoemission Study of Metal/HfSiON Gate Stack”, 214th Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, AZ., USA, (May., 2008)
- K. Ohmori, T. Chikyow, T. Hosoi, H. Watanabe, K. Nakajima, T. Adachi, A. Ishikawa, Y. Sugita, Y. Nara, Y. Ohji, K. Shiraishi, K. Yamabe and K. Yamada, “Control of Crystalline Microstructures in Metal Gate Electrodes for Nano CMOS Devices”, 214th Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, AZ., USA, (May., 2008)
- H. Watanabe, S. Yoshida, Y. Kita, T. Hosoi, T. Shimura, K. Shiraishi, Y. Nara, and K. Yamada, “Fundamental Aspects of Effective Work Function Instability of Metal/Hf-based High-k Gate Stacks”, 215th Meeting of Electrochemical Society, Honolulu, HI., USA, (October, 2008).
- K. Yamabe, T. Hayashi, T. C. Tamura, A. Uedono, K. Shiraishi, N. Umezawa, T. Chikyow, H. Watanabe, Y. Nara, Y. Ohji, S. Miyazaki, K. Yamada and R. Hasunuma, “Annealing Effect on Electronic Characteristics of HfSiON Films fabricated by Damascene Gate Process”, 215th Meeting of Electrochemical Society, Honolulu, HI., USA, (October, 2008)
- 石田 猛, 手賀直樹, 毛利友紀, 三木浩史, 峰利之, 久米均, 鳥居和功, 村口正和, 高田幸宏, 白石賢二, 山田廉一, “可変ストレス誘起リーク電流(V-SILC)の機構解析”、第55回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ユビキタス世界を支える LSI デバイスの信頼性物理—信頼性を損なうのはだれだ? なぜか?—」(中部大学 2008 年 9 月)
- 村口正和, 白石賢二, “信頼性を支配するトンネル現象に対する新しい理解”、第55回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ユビキタス世界を支える LSI デバイスの信頼性物理—信頼性を損なうのはだれだ? なぜか?—」(中部大学 2008 年 9 月)
- 白石賢二, “量子効果が生み出すナノ材料の新物性とナノ界面科学”、第55回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「シリコンナノエレクトロニクス新展開— 新材料導入によるシリコンプラットフォームの超機能化 —」(中部大学 2008 年 9 月)
- 白石賢二, “埋もれた界面に関する理論および計算科学研究の最前線”、第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「X線・中性子による埋もれた界面研究の最前線」(筑波大学 2009 年 3 月)
- 岩井洋, 名取研二, 白石賢二, 山田啓作, 大毛利健治, 筒井一生, 角嶋邦之, パールハット アヘメト, “シリコンナノワイヤ FET 研究の現状とロードマップ作成の考え方”、第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ナノ CMOS への新展開 - 高機能化・高性能化を図る新材料・新構造技術」(筑波大学 2009 年 3 月)
- 野村晋太郎, 櫻井蓉子, 高田幸宏, 白石賢二, 村口正和, 遠藤哲郎, 池田弥央, 牧原克典, 宮崎誠一, “電子励起状態を介した量子ドットへのトンネル現象の変調”、第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「Si系およびC系ナノ構造と励起プロセス」(筑波大学 2009 年 3 月)
- 白石賢二, “ポストスケーリング時代にデバイス・物性物理は何をなすべきか?”、第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ポストスケーリング時代をデバイス・物性物理から斬る - これが半導体デバイスの未来像だ - 」(筑波大学 2009 年 3 月)
- 村口正和, 遠藤哲郎, 牧原克典, 池田弥央, 宮崎誠一, 櫻井蓉子, 高田幸宏, 野村晋太郎, 白石賢二, “少数電子で動く未来デバイスの姿 量子電子ダイナミクスからのメッセージ” 第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ポストスケーリング時代をデバイス・物性物理から斬る - これが半導体デバイスの未来像だ - 」(筑波大学 2009 年 3 月)

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、高密度アモルファスシリコン(HDA Si)の構造の詳細と、電子状態及び振動スペクトルを密度汎関数に基づく第一原理計算により調べた。

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

これまでの我々の理論計算やイギリスの研究グループの実験より [1-3]、通常のアモルファスシリコン (low-density amorphous Si: LDA Si) を 10GPa 以上に加圧すると、密度が 10%ほど高い別のアモルファス状態 (high-density amorphous Si: HDA Si) へ転移することが明らかになっている。本年度は LDA と HDA Si の構造の詳細と、その電子状態及び振動スペクトルを調べた [2]。

図1にLDAとHDA Siの動径分布関数 $g(r)$ と構造因子 $S(Q)$ を示す。LDAは0GPa, HDAは12GPa下での結果である。LDAの $g(r)$ は鋭い第一ピークを持ち、第一と第二ピークは明確に分離している。これはLDA Siの四面体ネットワーク構造を反映しており、配位数は4が得られた。一方、HDA Siの $g(r)$ の第一ピークはやや幅広くなり高さも低い。また、第一と第二ピークの分離もLDAほど明確ではない。配位数を計算すると約5となり、四面体ネットワーク構造のひずみが示唆される。同じ密度を持つ液体Si (HDL) の $g(r)$ を破線で示しているが、全体の特徴はHDAのそれとほぼ同じである。HDLの結果は900Kのデータから得られたものであることを考慮すると、Siの液体構造はLDAよりもHDAの構造に近いといえる。

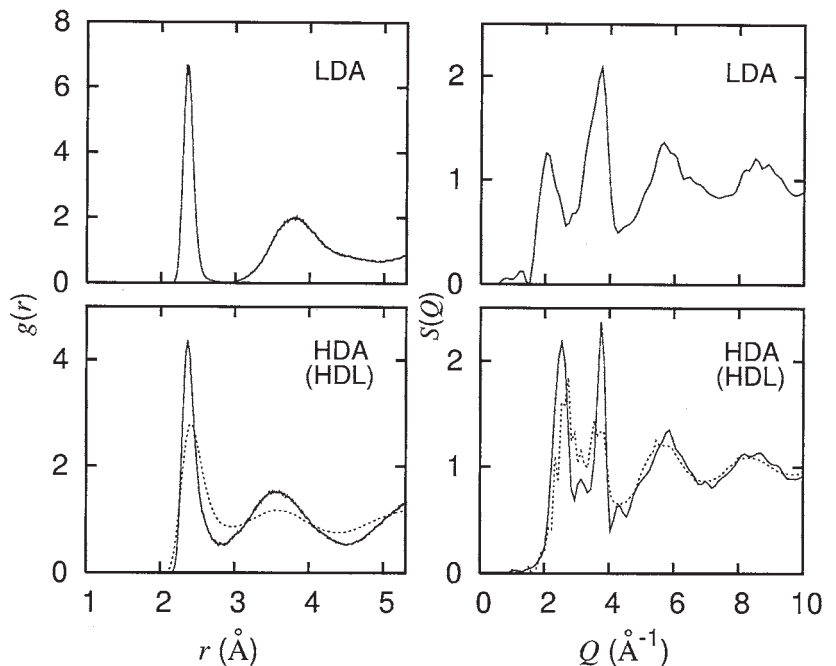


図1: LDAとHDA Siの動径分布関数 $g(r)$ と構造因子 $S(Q)$ (破線はLDLの結果).

構造因子においても、LDAとHDAの構造の違いがはっきり確認できる。LDAの第一ピークは第二ピークよりも低い、HDAでは両者ともほぼ同じ高さを示す。またHDAの第一ピークは高波数側にシフトしており、高密度であることがここからも確認できる。

図2ではLDAとHDA Siの電子状態密度(EDOS)を比較する。LDA Siは半導体であることが良く知られており、確かにフェルミエネルギー近傍にギャップが存在することがわかる。一方、HDA Siはギャップが埋まっており、金属的であることが確認できる。実験で観測されたLDA-HDA転移においても、電気抵抗率の大きな減少が観測されており[3]、SiにおけるLDA-HDA転移は半導体-金属転移を伴うと考えられる。

さらに局所的なEDOSの計算から、LDA SiではSi原子間のボンド長が伝導バンドのtailと関連することを確認した。図3(a)は、最近接の4原子から成る四面体がほぼ正四面体に近い場合の中心原子のEDOSであり、 s と p の両電子に関してフェ

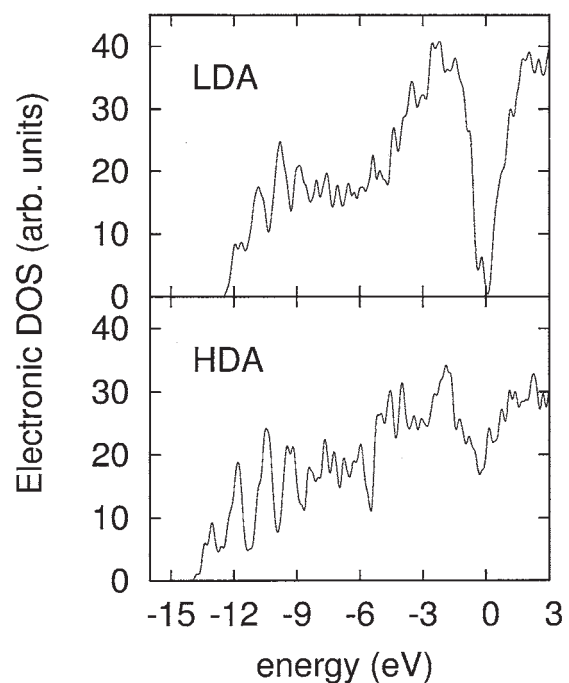


図2: LDAとHDA Siの電子状態密度 (EDOS)

ルミエネルギー近傍で大きなギャップが確認できる。一方、四面体構造が正四面体から大きくずれボンド長が長くなると (図 3(c), (d))、伝導電子のバンドがフェルミエネルギー近傍で増幅されている。尚、ダングリングボンドを持つ原子では (図 3(b))、局在した状態が出現することが確認された。また HDA Si では、局所的な四面体のひずみが金属性を増強することも明らかになった。

LDA と HDA Si の振動スペクトルは速度の自己相関関数のフーリエ変換より計算した。図 4 の top panel で示すように、LDA では結晶 Si で観測される特徴的なモード[TA ($\sim 120 \text{ cm}^{-1}$)、LA ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$)、LO ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$)、及び TO ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$)] がある程度保持されている。一方、HDA では TA モードがややシャープになっている一方で、 200 cm^{-1} 以上の高周波数側のスペクトルが全体的にブロードになっている。LDA における四面体ネットワーク構造が、HDA では大きくひずんだためと考えられる。HDL のスペクトルはさらにブロードであり、TA モードがかろうじて確認できる程度である。このモードはかなり高圧の液体状態でも保持されることがわかっているため[4]、HDA の TA モードもさらに高圧でも保持されると思われる。

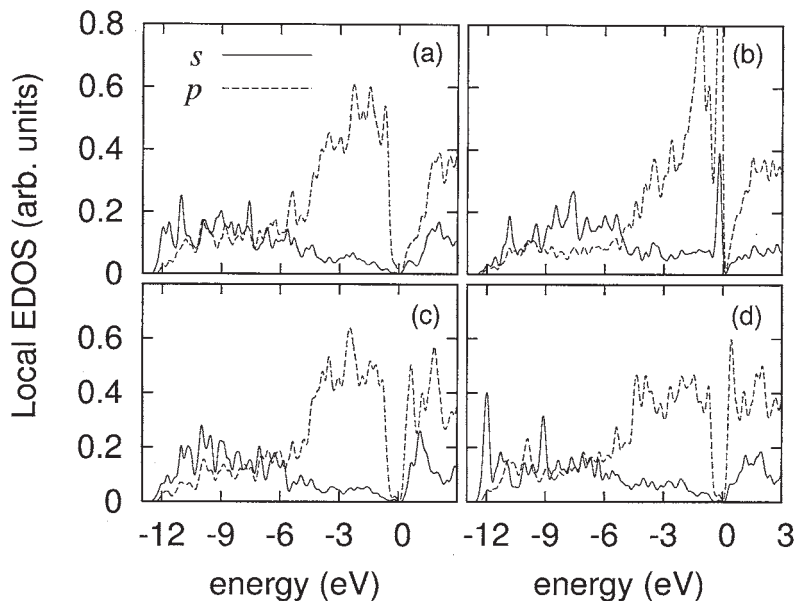


図 3 : 局所電子状態密度. (a) 正四面体構造、(b) 3 配位構造 (ダングリングボンド)、(c) 及び (d) ひずんだ四面体構造

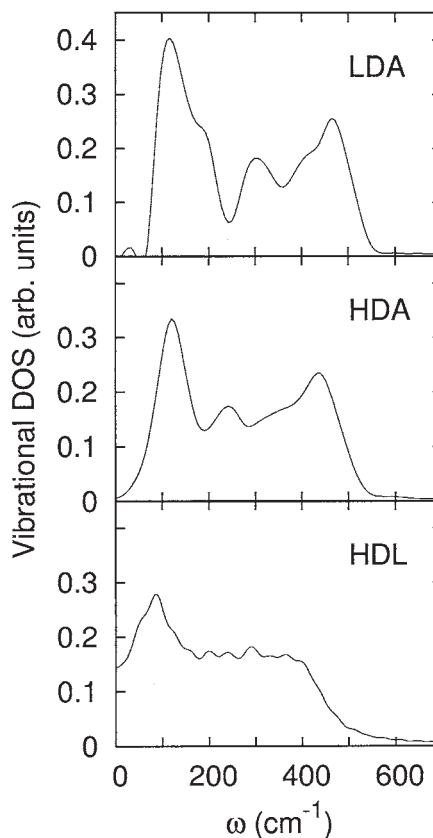


図 4 : LDA、HDA、及び HDL の振動スペクトル(VDOS)

4 参考文献

- ★[1] T. Morishita, Phys. Rev. Lett. **93**, 055503 (2004).
- ★[2] T. Morishita, J. Chem. Phys. **130**, 194709 (2009).
- [3] P. F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger, and D. Machon, Nat. Mater. **4**, 680 (2005).
- ★[4] T. Morishita, Phys. Rev. E **72**, 021201 (2005)

学会発表 (主要発表のみ)

- T. Morishita, International Workshop MSSMBS, Sep. 11, 2008, Dubna, Russia.
- T. Morishita, Computational Science Workshop, Dec. 8, 2008, Tsukuba, Japan.
- T. Morishita, International Conference UCGP 2008, Nov. 26, 2008, Kyoto, Japan.
- 森下徹也, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月, 立教大学
- 森下徹也, 第 22 回分子シミュレーション討論会, 2008 年 11 月, 岡山大学
- 森下徹也, 日本物理学会秋季大会, 2008 年 9 月, 岩手大学

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、秋田悠次、城石裕幸、辻川雅人
(金沢大学理工学域数物科学系)

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、鉛さらに鉄白金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た。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

鉄白金クラスタ

FePt(2量体), FePt₂(直鎖, 三角型), Fe₂Pt(直鎖, 三角型)の合計7つの型について計算を行った。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。その性質を図1に示した。これらの形状はもともと、L10型鉄白金合金の局所的構造からクラスタを取り出してきて、その構造を初期構造として構造最適化させて得た構造である。矢印は、その方向に磁気容易方向を示しており、平面は磁気容易面を表している。図に示されている値は、スピン磁気モーメントの大きさを表している。異方性エネルギーの大きさは、22.31meV(FePt), 30.17meV(FePt₂, 直鎖), 30.17meV(FePt₂, 三角型), 18.65meV(Fe₂Pt, 直鎖), 15.04meV(Fe₂Pt, 三角型)である。

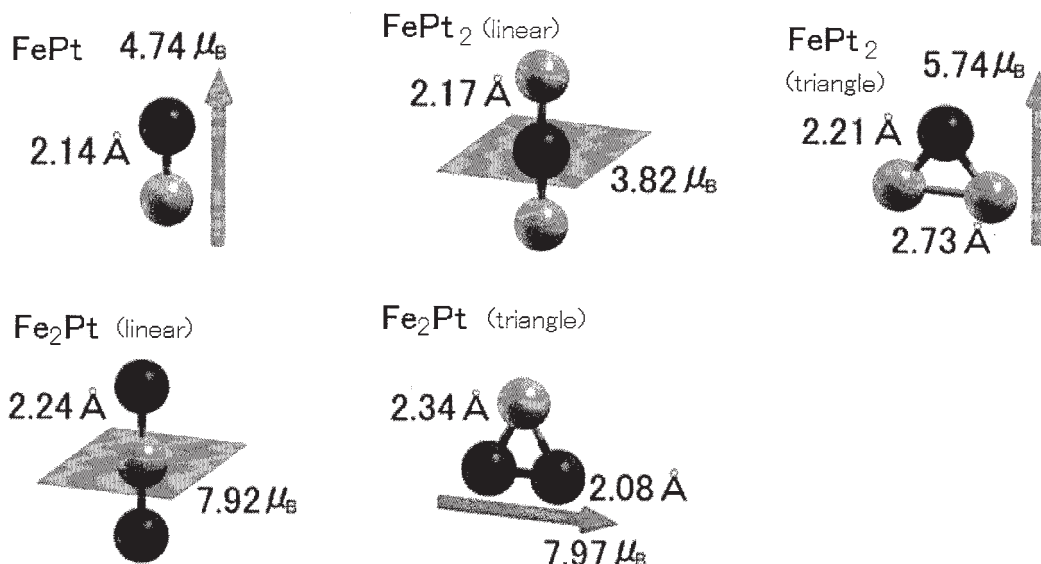


図1 鉄白金クラスターの構造と安定な磁化方向.

Fe₂, Pt₂といった単体の2量体では、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っているが、鉄白金合金の磁気異方性ではこの関係が必ずしも成り立たないことが分かった。Fe₂Pt(三角型)においては、各鉄原子位置でのスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが平行ではなく、これらの軌道磁気モーメントがクラスター全体の磁気モーメントに平行ではない基底状態として存在することが分かった。

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鉄白金クラスターへ適用した。鉄白金3量体までの計算を行った。3量体においては、三角型構造が安定であることがわかった。磁気異方性については、鉄1原子辺りの磁気異方性エネルギーが結晶や表面などに値に比べて1桁程度大きいことがわかった。構造に対する磁気異方性の規則性はあまりみられず、軌道磁気モーメントから磁気異方性エネルギーを予想することもできなかった。磁気異方性エネルギーを評価するには、現在のところ現実の系について、構造最適化を行い、磁化方向毎に全エネルギー計算を行う必要がある。

3 発表、出版実績または予定

(発表) (★)横尾康弘, 辻川雅人, 細川明彦, 小田竜樹, 「鉄白金クラスターの電子状態および磁気異方性の第一原理計算」, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス, 盛岡, 2008 年 9 月 22 日.; (出版実績) K. Wako, T. Oda, M. Tachibana, and K. Kojima, Bending Deformation of Single-Walled Carbon Nanotubes Caused by a Five-Seven Pair Couple Defect, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 6601-6605.; (★) M. Tsujikawa and T. Oda, Electronic structure and magnetic anisotropy of a constrained Fe chain in electric field, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 064213 (1-6).. (出版予定) (★) M. Tsujikawa, and T. Oda, Electronic Structure and Magnetic Anisotropy in Iron Chains from a First-Principles Study, *J. Comput. Theor. Nano.* accepted for publication.; (★) T. Oda, Y. Yokoo, H. Sakashita, and M. Tsujikawa, Magnetic Anisotropy in Small Clusters FePt, Fe₂Pt, and FePt₂: from a First-Principles Study, *J. Comput. Theor. Nano.* accepted for publication.

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, 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。

$$H_{\text{MCP}}(1, 2, \dots, N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$h_{\text{MCP}}(r_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2)$$

$$V_{\text{MCP}}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[1 + \sum_{I=1}^3 A_I e^{-\alpha_I r^2} + \sum_{J=1}^3 A_J r e^{-\alpha_J r^2} \right] \quad (3)$$

N_v, N_c は、それぞれ、原子価電子数、内殻電子数であり、 $B_c, A_I, A_J, \alpha_I, \alpha_J$ 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

この間に我々は典型元素に対する DZP, TDP, QZP の系統的基底函数や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(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についての研究成果を簡単に報告する。全ての3ハロゲン化ランタニド化合物3ハロゲン化ランタニド化合物に対して、MCP を使用して CASPT2 計算を行い Ln-X 距離を実測値および存在する計算値と比較した。実測値と CASPT2 計算値の差の二乗平均平方根は X = F, Cl, Br, and I に対して、それぞれ、0.006, 0.009, 0.020, and 0.037 Å であった。LnCl₃ の Ln-Cl 距離の CASSCF および CASPT2 による計算値を実測値および存在する計算値と共に図1に示す。MCP による CASPT2 の計算値が実測値をほぼ再現しているのがわかる。

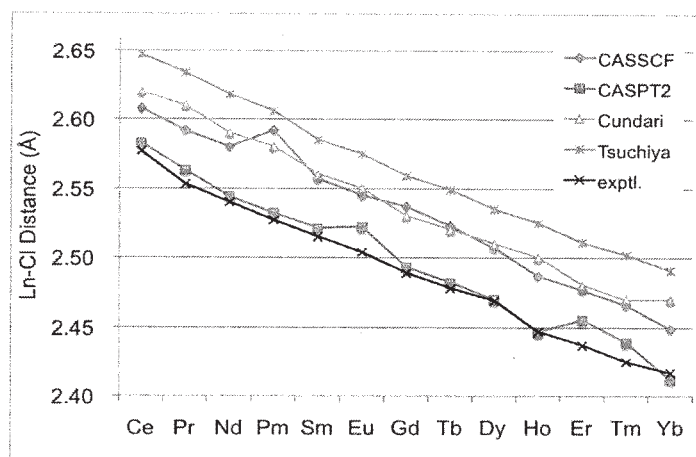


図1. CASSCFおよびCASPT2計算による LnCl_3 のLn-Cl距離.

3価ランタニドイオンの水和構造について、モデルとして $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{24}$ および $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{24}$ クラスターを考え、Hartree-Fockレベルでの分子動力学計算を行い、金属-酸素の動径分布関数を求めた。求めた動径分布関数を図2に示す。 La^{3+} と Y^{3+} の第一水和圏までの距離は 2.62\AA 、 2.48\AA であった。

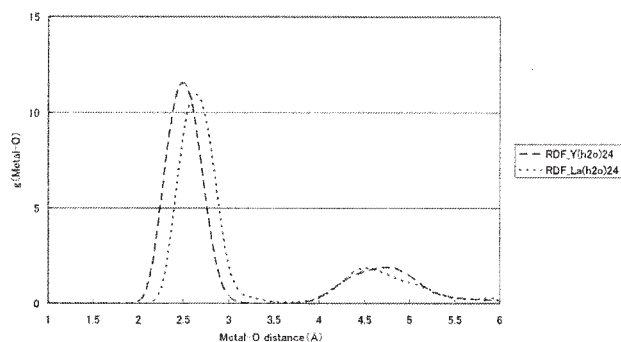


図2. 金属イオン-酸素の動径分布関数.

4 発表, 出版実績・予定

- (1) Y. Hikosaka, T. Aoto, K. Ito, Y. Terasaka, R. Hirayama, and E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.*, **128**, 044320-1-6 (2008), "Threshold photoelectron spectroscopy on inner-valence ionic states of NO".
- (2) Yomiko Kataoka, Dharam Paul, Hiroyuki Miyake, Tsuyoshi Yaita, Eisaku Miyoshi, Hirotohi Mori, Shinya Tsukamoto, Hiroshi Tatewaki, Satoshi Shinoda, and Hiroshi Tsukube, *Chem. Eur. J.*, **14**, pp.5258-5266 (2008), "Experimental and Theoretical Approaches Toward Anion-responsive Tripode- Lanthanide Complexes: Mixed Donor Ligand Effects on Highly Coordinated Complexation and Luminescence Sensing Profiles".
- (3) Masaki Mine, Tetsuo Tsutsui, and Eisaku Miyoshi, *Jpn. J. Applied Phys.*, **47**, pp.8033-8038 (2008), "Theoretical Study on the Conductance of Benzene Clusters in the Π -stack Direction".
- (4) Ma San Mon, Hirotohi Mori, and Eisaku Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.*, **462**, pp.23-26 (2008), "Theoretical study of low-lying electronic states of Mn_2 using a newly developed relativistic model core potential".
- (5) You Osanai, Eiko Soejima, Takeshi Noro, Hirotohi Mori, Ma San Mon, Mariusz Klobukowski, Eisaku Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.*, **463**, pp.230-234 (2008), "Revised model core potentials for second-row transition metal atoms from Y to Cd".
- (6) Tao Zeng, Hirotohi Mori, Eisaku Miyoshi, and Mariusz Klobukowski, *Int. J. Quantum Chem.* in press (2009), "Calibration of New Model Core Potentials for Main Group Elements".
- (7) Shinya Tsukamoto, Hirotohi Mori, Hiroshi Tatewaki, and Eisaku Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.* **474**, pp.28-32 (2009), "CASSCF and CASPT2 calculations for lanthanide trihalides LnX_3 using model core potentials".
- (8) Hirotohi Mori, Kouichi Takeshita, Eisaku Miyoshi, and Nobuhiro Ohta, *J. Chem. Phys.* **130**, 184311-(1-6) (2009), "Theoretical quest for photoconversion molecules having opposite directions of the electric dipole moment in the S_0 and S_1 states".
- (9) H. Mori, K. Ueno-Noto, Y. Osanai, T. Noro, T. Fujiwara, M. Klobukowski, E. Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.* in press (2009), "Revised model core potentials for third-row transition metal atoms from Lu to Hg".

計算科学的アプローチによる半導体ナノ構造の形状と物性の解明

Computational approach to geometries and electronic properties of semiconductor nanostructures

○秋山 亨、羽田 優也、伊藤 巧、立松 洋明、中村 浩次（三重大院工）

1 研究目的、内容

近年ナノデバイスとして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、さまざまな半導体材料に対して、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20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、 H_2O 分子を酸化種とした場合での酸化物/シリコン界面における酸化反応の詳細を調べた。さらに、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)の構造安定性、およびその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、密度汎数理論に基づく全エネルギー電子状態計算によっておこなった。原子核と内殻電子は擬ポテンシャルを用いて模し、価電子の相互作用に対してはスピン分極も考慮した一般化勾配近似(spin-GGA)を適用した。波動関数は平面波基底によって展開し、電子状態および構造の最適化は共役勾配法によって行った。拡散過程における拡散径路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応径路と対応する反応障壁値の導出には Nudged Elastic Band 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によって実行した。また電子状態の解析に対しては、ノースウェスタン大の A.J. Freeman 教授らを中心とするメンバーで作成された全電子計算(FLAPW 法)による高精度の電子状態計算も用いた。また、一部の研究においては、経験的原子間ポテンシャルを用いた計算も行った。

3 研究成果

3.1 酸化物/シリコン界面における H_2O 分子の界面反応

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、酸化種として H_2O 分子を想定した場合での酸化物/シリコン界面における界面反応に関する検討を行った。実際のシリコンデバイス作製過程におけるシリコン酸化膜形成プロセスでは O_2 分子の他にも H_2O 分子が酸化種として用いられている。界面反応機構の酸化種依存性を解明するために、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、 H_2O 分子の安定構造を求め反応経路探索を行った。その結果、 O_2 分子とは異なり酸化膜領域内においては、分子状 H_2O に加えてシラノール基(SiOH)を形成することが判った。この構造は分子状 H_2O よりも ~ 1 eV 安定であり、界面近傍では H_2O 分子は解離して SiOH として存在することが示唆される。さらに反応経路探索の結果、この SiOH は H_2O 分子を経由することによって基板に取り込まれるが明らかとなった。図1はその H_2O 分子が基板に取り込まれる過程を示しており、最終的には2つの Si-H ボンドと Si-O-Si ボンドが形成される。一連の反応過程での活性化エネルギーの計算値は 2.5 eV 程度であり、実験から得られた活性化エネルギー値(~ 2 eV)とも一致している。

3.2 化合物半導体ナノワイヤの構造安定性

近年、半導体ナノワイヤと呼ばれるナノスケールの細線構造が注目を集めている。半導体ナノワイヤは従来のバルク結晶とは異なる電気的・光学的特性を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。III-V 族化合物半導体材料を用いて作製されたナノワイヤにおいては、バルク状態での最安定構造である立方晶の閃亜鉛鉱 (ZB) 構造に準安定構造である六方晶のウルツ鉱 (W) 構造が混入した回転双晶が観測されており、回転双晶が混入することによりキャリアの伝導性が低下し、素子特性が劣化することが問題となっている。これまでの多くの実験結果から、III-V 族化合物半導体ナノワイヤは六角柱状に成長するが、側面が

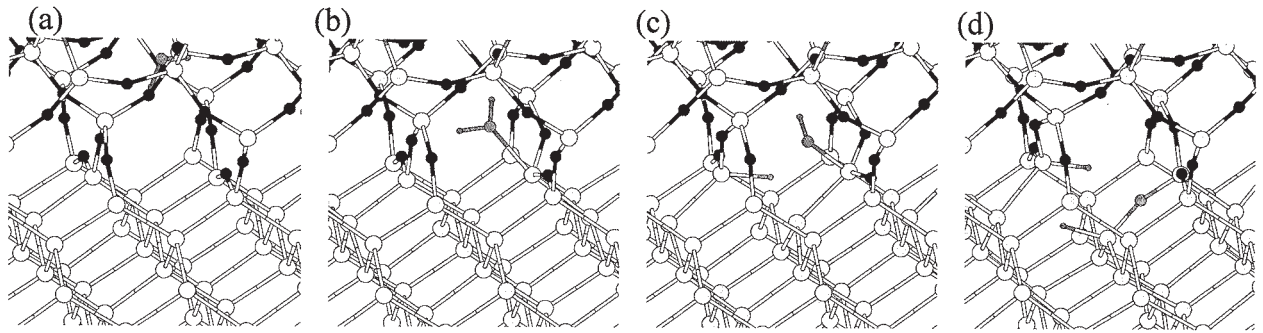


図 1: SiO₂/Si 界面における酸化反応における H₂O 分子の構造変化。(a)および(b)はそれぞれ始状態および遷移状態の構造を示す。白丸および黒丸は Si および O 原子を表す。

{111}/{1-100}面（立方晶では{111}面、六方晶では{1-100}面）および{1-10}/{11-20}面で構成されているナノワイヤの二通りの形状をとり、前者の方が後者よりも双晶が混入しやすいことが知られている。このような特徴を持つ要因を明にするために、ナノワイヤ側面の構造安定性に注目し、安定な形状および構造に対する検討を行った。側面が{111}/{1-100}面(Type 1)および{1-10}/{11-20}面(Type 2)で構成されている形状を計算モデルとして、表面の効果を考慮した経験的原子間ポテンシャルを適用し、ナノワイヤの凝集エネルギーを計算した。その結果、Type 1 の ZB 構造は W 構造と比較すると不安定であり、ナノワイヤのサイズによらず準安定構造となることが解った。また、ナノワイヤのサイズ(直径)が小さい場合は Type 1 または Type 2 の W 構造が安定であり、サイズが大きいナノワイヤでは Type 2 の ZB 構造が安定となることを明らかにした。Type 1 の ZB 構造が準安定構造となるのは、ナノワイヤの側面に現れる極性面である{111}面が他の無極性面である{1-100}面、{1-10}面および{1-20}面に比較して不安定な表面であることに起因しており、Type 1 では双晶が形成されやすいという実験結果とも定性的に一致している。

3.3 金属-化合物半導体界面における結晶構造安定性

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気相-液相-固相成長(VLS 成長)によって作製される。しかし、VLS 成長において実際にナノワイヤが形成する触媒金属と半導体との界面の構造安定性に基づいた回転双晶形成に対する検討はなされていないのが現状である。ナノワイヤの成長過程における双晶形成の要因を解明するために、触媒金属 (Au) と GaAs との界面における GaAs 層の構造安定性を検討した。計算モデルとして、Au/GaAs(111)界面の GaAs 層が ZB 構造および W 構造のモデルを構築し、Au 原子の界面拡散によって余剰の Au 原子が界面に存在する場合を想定し、それぞれの全エネルギーを比較することで GaAs 層の安定性を決定した。GaAs 層を ZB 構造および W 構造としたモデルで Au/GaAs 界面の構造安定性を比較すると、バルクでの安定性と同じく GaAs 層は ZB 構造が安定になる。一方、界面に Au 原子が余剰に存在する場合で比較すると、GaAs(111)A 基板においては ZB 構造が安定となるものの、GaAs(111)B 基板

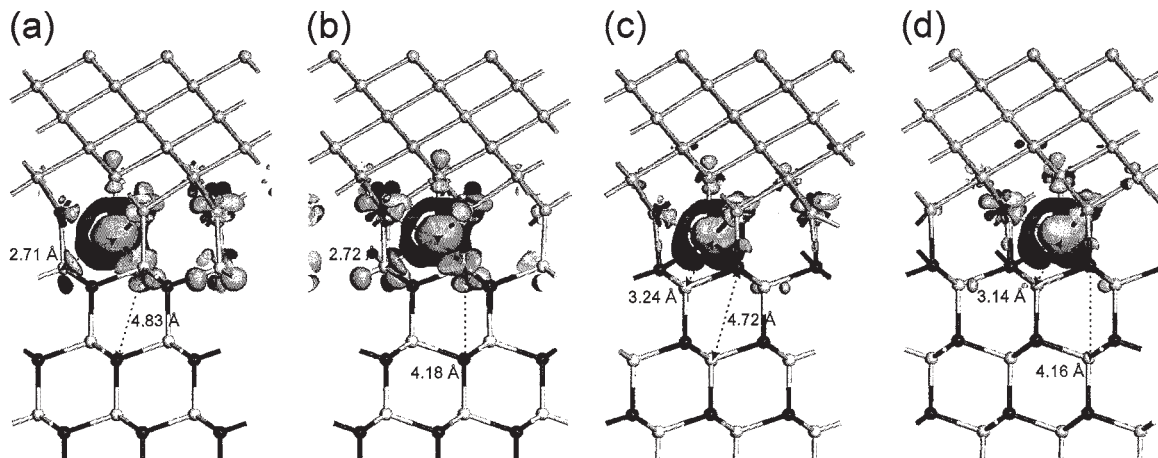


図 2: Au/GaAs(111)界面における電荷分布の変化。(a)および(b)は GaAs(111)B 基板、(c)および(d)は GaAs(111)A 基板上での電荷分布の変化を示しており、(b)および(d)は再表面がウルツ鉱構造の積層をとっている。電荷の減少および増加した領域($\pm 0.008 e/\text{\AA}^3$ の値)は、それぞれ黄色(明灰色)および青色(暗灰色)で表している。

においては ZB 構造と W 構造は双安定となる。図 2 は余剰の Au 原子が導入される前後での電荷分布の変化を示したもので、GaAs(111)B 基板においては最表面の As 原子の周辺で電荷が減少しているのが判る。これは、Au-6s と As-4p の軌道混成に因るもので、界面に余剰に存在する Au 原子と最上層 As 原子との距離が小さい GaAs(111)B 基板(図 2(a)および(b))において Ga-As ボンドを形成する荷電子がこの軌道混成によって奪われ、GaAs 層の ZB-W 構造間の相対的安定性がイオン間に働く静電的相互作用(W 構造を安定化させる)のみで決定されることを示している。一方、界面に余剰に存在する Au 原子と最上層 As 原子との距離が大きい GaAs(111)A 基板(図 2(c)および(d))においては、この効果は見られず ZB 構造が安定となる。以上の結果から、界面 GaAs 層への Au 原子混入は回転双晶の形成要因の 1 つとして考えられ、実験結果とも定性的に一致している。

4 発表、出版実績または予定

国際会議発表

- [1] ★H. Kageshima, M. Uematsu, T. Akiyama and Tomonori Ito, "Microscopic mechanism of silicon thermal oxidation process", Electro Chemical Society Spring Meeting (May 6-11, 2008) Chicago
- [2] ★T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural change of compound semiconductor surfaces during MBE growth", The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (May 21-24, 2008) Sendai
- [3] ★T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, "An ab initio-based approach to the stability of GaN(0001) surfaces under Ga-rich conditions", The 2nd International Symposium on Growth of III-Nitrides (July 6-9, 2008) Syuzenji
- [4] ★T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura and K. Kanisawa, "An empirical potential approach to the formation of InAs stacking-fault tetrahedron in InAs/GaAs(111)", International Conference on Electronic Materials 2008 (July 28-August 1, 2008) Sydney
- [5] ★T. Ito, T. Kanno, T. Akiyama, K. Nakamura, A. Konno and M. Suemitsu, "Empirical potential approach to the formation of 3C-SiC(111)/Si(110)", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [6] ★T. Ito, N. Takasu, T. Akiyama and K. Nakamura, "Systematic theoretical investigations for contribution of lattice constraint to novel atomic arrangements in alloy semiconductor thin films", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [7] ★T. Akiyama, T. Kondo, K. Nakamura and T. Ito, "An ab initio-based approach to reconstructions of the InP(111)A surfaces", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [8] ★H. Tatematsu, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "An ab initio-based approach to adsorption-desorption behavior of Si atoms on GaAs(111)A-(2×2) surfaces", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [9] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "Theoretical investigation on the structural stability of GaP nanowires with {111} facets", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [10] ★T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "Systematic theoretical investigation for adsorption behavior of Al and N atoms on 4H-SiC(111-20) surfaces", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [11] ★D. Ammi, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "Theoretical investigation on structural stability of AlN thin films on Si(001)", The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (October 28-31, 2008) Matsue
- [12] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu and T. Ito, "Reaction mechanisms of H₂O molecules at SiO₂/Si interface during silicon thermal oxidation", 2008 International Workshop on "Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices: Science and Technology" (November 5-7, 2008) Tokyo
- [13] ★H. Kageshima, T. Akiyama, M. Uematsu and T. Ito, "Theoretical study on nitrogen and nitrogen oxide molecules in silicon oxide", 2008 International Workshop on "Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices: Science and Technology" (November 5-7, 2008) Tokyo
- [14] ★T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, J. H. Song and A. J. Freeman, "Stability of Mg-incorporated InN surfaces: first-principles study", American Physical Society March Meeting (March 16-20, 2009) Pittsburgh

国内学会発表

- [1] ★秋山, 影島, 植松, 伊藤: 「SiO₂/Si 界面における H₂O 分子の界面反応機構」2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [2] ★秋山, 羽田, 中村, 伊藤: 「Au/GaAs(111)界面における GaAs 層の構造安定性に関する理論検討」2008 年

秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井

- [3] ★山下, 秋山, 中村, 伊藤: 「[111]方向に成長する GaP ナノワイヤの構造安定性に関する理論検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [4] ★立松, 秋山, 中村, 伊藤: 「GaAs(111)A-(2×2)表面上の Si 原子の吸着・脱離に関する第一原理からの検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [5] ★伊藤, 高須, 秋山, 中村: 「V 溝基板上 GaN_xAs_{1-x}における原子配列の成因に関する検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [6] ★近藤, 立松, 秋山, 中村, 伊藤: 「InP(111)A 表面における表面再構成に関する理論的検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [7] ★伊藤, 秋山, 中村, 伊藤: 「4H-SiC(11-20)基板表面における Al および N 吸着原子の挙動に関する理論検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [8] ★安味, 秋山, 中村, 伊藤: 「Si(001)基板上 AlN 薄膜の構造安定性に関する理論検討」 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会 (2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日) 春日井
- [9] ★秋山, 中村, 伊藤, 蟹澤: 「InAs(111)A 表面上の In 吸着原子に起因する電子状態の理論検討」 日本物理学会第 63 回年次大会 (2009 年 3 月 27 日-30 日) 東京
- [10] ★影島, 秋山亨, 植松真司, 伊藤: 「古くて新しいシリコン酸化膜の物性」 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日) つくば
- [11] ★秋山, 影島, 植松, 伊藤: 「SiO₂ 中の H₂O 分子の構造および拡散機構に関する理論検討」 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 27 日-4 月 2 日) つくば.
- [12] ★伊藤, 秋山, 中村: 「ボンド長から見た V 溝基板上 GaN_xAs_{1-x}の原子配列」 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 27 日-4 月 2 日) つくば

論文・解説

- [1] ★伊藤智徳, 秋山亨, 中村浩次, "GaAs 表面における Ga 原子のふるまい: 量子論的アプローチ", 表面科学 **29** (2008) 771-776
- [2] ★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", Phys. Rev. B **77** (2008) 233306-1-4
- [3] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu and T. Ito, "Stress dependence of oxidation reaction at SiO₂/Si interfaces during silicon thermal oxidation", Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7089-7093
- [4] ★T. Ito, T. Nakamura, T. Akiyama and K. Nakamura, "An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaN(0001)", Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 7659-7662
- [5] ★T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, "An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaAs(001)-(2×4) surfaces", Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 7663-7667
- [6] ★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", Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 7668-7671
- [7] ★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. **254** (2008) 7672-7675
- [8] ★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. **254** (2008) 7746-7749
- [9] ★T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "Structures and electronic properties of Si nanowires grown along the [110] direction: Role of surface reconstruction" Surf. Sci. **602** (2008) 3033-3037
- [10] ★T. Ito, T. Kanno, T. Akiyama, K. Nakamura, A. Konno and M. Suemitsu, "Empirical potential approach to the formation of 3C-SiC(111)/Si(110)", Appl. Phys. Exp. **1** (2008) 111201-1-3
- [11] ★T. Akiyama, T. Kondo, H. Tatematsu, K. Nakamura and T. Ito, "Ab initio-based approach to reconstructions of the InP(111)A surface: Role of hydrogen atoms passivating surface dangling bonds", Phys. Rev. B **78** (2008) 205318-1-7
- [12] ★T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural change of compound semiconductor surfaces during MBE growth" J. Cryst. Growth **311** (2009) 698-701
- [13] ★T. Akiyama, Y. Haneda, K. Nakamura and T. Ito, "Role of the Au/GaAs(111) interface on the wurtzite-structure formation during GaAs nanowire growth by a vapor-liquid-solid mechanism", Phys. Rev. B **79** (2009) 153406-1-4

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（産業技術総合研究所）

1 研究目的、内容

タンパク質中の化学反応は、時間的空間的にも異なった階層で現象が発現するため、単一の理論手法ですべてを計算するのは実質的に不可能であり、現時点での計算環境を考慮して、信頼性に足る階層的/複合的なモデリング技術を開発する事が重要である。我々研究グループでは、量子計算/分子力場融合計算(QM/MM法)を基礎とした構造/反応経路モデリング手法を中核として、MD計算を用いた自由エネルギー計算、QM/MM計算の(主として電子状態計算規模の)拡張、および近似的な全系量子計算(フラグメント法や、そのQM/MM法との融合法)を併用して、複雑な実在系への適用計算を平行して実行する事で、分子科学の視点からタンパク質機能を理解することを目指している。本年度の研究では以下の2つのテーマに関して主として研究を実行した。

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整備、拡張する事で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SR-16000上でチューンした物を利用し、同じく独自開発のQM/MMプログラムとリンクさせて計算を実行している。

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タンパク質(レクチン)は、その生理的に重要な役割に反してこれまであまり計算の対象とされてこなかった。大きな理由として、1)高分解能結晶構造に基づいたタンパク質-糖鎖複合体情報の不足、2)信頼性のある糖鎖の分子力場の開発が遅れている、事が挙げられる。そこで我々はセレクチンを対象に選択し、糖鎖とタンパク質の分子認識を解析する為の方法論の開発を目指すとともに、具体的な実証計算を通じて糖鎖認識機構の分子レベルの情報を引出す事を目指した。過去の研究結果から、構造比較ベースの解析(X線構造を用いたレクチン/糖鎖複合体のモデル作成、QM/MM計算による構造精密化とフラグメント法での相互作用解析)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、別途手法の開発を試みた。問題設定として、「溶液中でタンパク質が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」ととらえ、自由エネルギー空間上で糖鎖の安定構造集団を抽出する事を試みた。この場合自由エネルギー面は、1)糖鎖の溶媒和自由エネルギーと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選択した2次元エネルギー面である。この糖鎖結合状態を定義する自由エネルギー面の定義の下で、分子動力学計算と ab initio QM/MM 計算を組合せた大規模計算を実行する事で、実際に E セレクチン-シアリルルイス X 複合体を対象とした QM/MM レベルの2次元自由エネルギー面の計算を実行した。そしてモデリング手法の妥当性を評価する為に、実験結果と対応しかつ自由エネルギー空間内で糖鎖結合を特徴づける2つのパラメータ、1) Bioactive conformation と 2) Binding Epitope を抽出する事に成功した。またさらに QM/MM レベルで糖鎖の化学シフトを実際に計算し、実験結果と比較した。

2) 酵素反応経路の詳細な分子モデリング

酵素反応のモデリング方針として、1) QM/MM 計算による反応経路探索/計算、2) 反応経路に沿っての自由エネルギー計算、QM/MM サンプリング計算によるタンパク質との相互作用エネルギー(ゆらぎ)の直接計算とその解析、3) リファインされた構造モデルを用いてのフラグメント法レベルのタンパク質電場環境の ab initio 解析、を標準的な解析手順として確立した。これまで解析を続けて来た Chorismate Mutase に関しては、変異が反応性に及ぼす効果を解析する為に天然型と変位型を含めた全6種のプロファイルを1-3のレベルで実行し、タンパク質変異で導入される効果を環境の電子的な効果、およびタンパク質の動的効果に分割して解析する事を試みた。過去の解析からドメイン2上の Arg90、Glu78、Arg7 が触媒活性に必須の残基と判明しているので、この3点を系統的に変化させた酵素反応を考えた(Lys90/Cit90/Asp78/Gln78/Lys7の各変異体酵素)。何れの場合も QM/MM 計算を基に評価した反応の自由エネルギープロファイルは定性的に実験結果を再現し、モデリングの妥当性を表している。しかし反応性の低下を分子レベルで解析すると必ずしも単一のアミノ酸残基の寄与が明らかになる訳でなく(変異の導入に依って僅かな構造変化を起こし、別の要因でトータルに自由エネルギーを小さくする共同効果が見られる)、変異の効果を構造的/電子分極的に単純に割り切って判定する事の難しさが明らかとなった。ただ少なくとも言える事は、天然型酵素に関しては遷移状態近傍でタンパク質環境の静電相互作用が最も効果的に働き、遷移状態の安定化に効果的に働くと言う事実の再確認である。

4 発表、出版実績または予定

- ★ Ishida, J. Chem. Phys. (2008), 129, 125105 (14 pages).
- ★ Ishida, SELECTED PAPERS FROM ICNAAM 2007 AND ICCMSE 2007, 1046,
- ★ Ishida, BIT Life Sciences' annual Protein and Peptide Conference, 2008, Shenzhen, China
- ★ Ishida, International Symposium on Multiscale Simulations of Biological and Soft Materials, Tokyo
- ★ Ishida, Computational Science Workshop (CSW2008), 2008, Tsukuba.
- ★ 石田 「多糖・糖鎖の計算科学によるアプローチとその検証」、日本化学会関東支部、2008、群馬大学桐生キャンパス、その他数件の発表

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 つのテーマについて研究を進めた

1.1 多次元分光法による凝縮系ダイナミクスの解析

液体の水の中では, 水分子間の水素結合により 3 次元的なネットワークが形成されている. この水素結合のダイナミクスは, プロトン移動や反応熱の拡散など水中の化学過程の多くに影響を与えている. 水をはじめとする凝縮系のダイナミクスを解析する有力な手法の一つが 2D IR 法や pump-probe 法などに代表される 3 次非線形赤外分光法である. 3 次非線形赤外分光法は系のダイポールの 4 点相関で表される 3 次非線形応答関数を測定する手法であり, 運動の静的ならびに動的なカップリングに関する多くの情報を我々に与えてくれる. 近年の 3 次非線形赤外分光実験により, OH 伸縮の振動寿命や OH 伸縮振動エネルギーの分子間エネルギー移動など, 水の超高速ダイナミクスの詳細が明らかになってきている. しかしながら, 従来の非線形分光実験は分子内運動, 特に OH 伸縮ばかりに焦点が当てられており, 平衡振動などの分子間運動についてはいまだ明らかでないことが多い. 我々のグループでは, 近年, 平衡ならびに非平衡分子動力学法を用いた 3 次非線形応答関数の計算法を開発した. 我々はこの手法により水の分子間運動の photon echo ならび pump-probe シグナルを計算し, エネルギー散逸機構の解析を行った.

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

ガラス転移とは金属・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. 特にガラス転移点近傍まで過冷却されると, 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の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ている. 本年度は特に過冷却液体のダイナミクスに特徴的な動的不均一性の時間スケールを特定するための密度ゆらぎの多時間相関関数の解析を重点的に行った.

1.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

低分子量 G タンパク質スーパーファミリーは GDP, GTP を特異的に結合し、グアニンヌクレオチドの結合状態により 2 つの立体構造をとり、分子スイッチとして機能する。その代表的な例である Ras はシグナル伝達タンパク質として働く。GTP と結合することにより活性型となった Ras は、エフェクターと呼ばれる他のタンパク質と結合し、シグナルをより下流へと伝え、最終的には核へ到達し細胞増殖が起こる。結晶構造解析から、加水分解反応による構造変化がスイッチ I とスイッチ II と呼ばれる 2 つの領域で起きていることが明らかにされた。この領域はヌクレオチド結合部位の一部であり、エフェクター結合や加水分解反応などの機能に重要な役割を担うことが知られている。スイッチ I に存在するスレオニン(Thr35)は、保存される残基の一つであり、GTP 結合型の結晶構造(state 2)では Thr35 の側鎖の水酸基が Mg^{2+} と配位している。エフェクターは Thr35 と直接結合しないが、 Mg^{2+} の配位がない変異体はエフェクターとの結合能が低下する事が知られている。また、正常体においても Thr35- Mg^{2+} の配位がない構造(state 1)が存在することが ^{31}P -NMR 実験から明らかにされた。他の実験研究の結果と併せて、異なる構造を持った GTP 結合型の安定状態が複数存在し、それらの状態間を遷移するモデルが考えられている。本研究では、Ras の生体機能と構造変化・揺らぎの分子論的の解明を目指し、GTP 結合型、GDP 結合型の状態間の構造の違いおよび構造揺らぎの解析を行った。

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

3 次赤外応答関数は、forward-backward trajectories sampling method を用いて計算した。この方法は、平衡 MD 計算と系にパルス電場を入射する非平衡 MD 計算を組み合わせることで 3 次応答関数を計算する方法である。得られた非線形応答関数と電場の畳み込みを行うことにより任意の位相整合条件に対応する 3 次の分極を求め、photon echo ならびに pump-probe シグナルを計算した。

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超 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 MD に基づき行った。

2.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

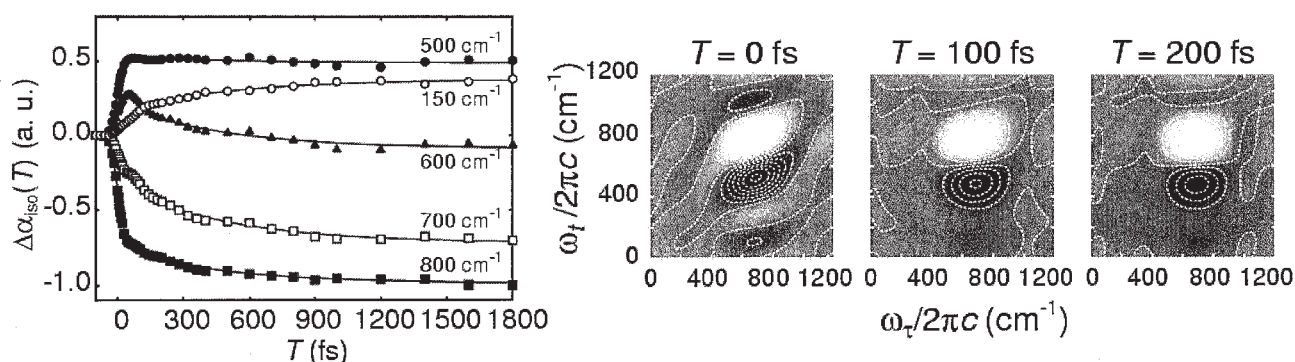
それぞれの反応状態に対して全原子モデルを用いた MD 計算を行い、ダイナミクスの解析を行っている。また、水素結合構造ネットワーク構造の安定性に関する解析や ^{31}P -NMR のピークシフトに関しては、電子状態計算 (ONIOM 法) を用いた解析を進めている。

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

2D IR スペクトルの対角ピークの形の waiting time 依存性から、その運動の振動数の揺動を調べることができ、2D IR スペクトルから見積られた水の平衡振運動の振動数相関の減衰の時間スケールは 100 fs と極めて速い。同様の結果は three-pulse photon echo peak shift(3PEPS)からも得られた。この速い振動数の相関の減衰

は並進運動に誘起された非調和性によるものである。水の分子間運動の 2D IR スペクトルには、 $(\omega_r, \omega_l) = (\sim 700 \text{ cm}^{-1}, \sim 150 \text{ cm}^{-1})$ にエネルギー緩和に由来する非対角ピークが現れる。このピーク強度の時間変化から、平衡運動の緩和に二つの時間スケールが存在することが明らかになった。我々は速い緩和を 700 cm^{-1} の平衡運動から 150 cm^{-1} 付近の低振動数運動へのエネルギー緩和、遅い緩和を hot ground state への緩和であると帰属した。hot ground state とは入射電場により系の温度が上昇し、水素結合ネットワークが弱くなった状態である。平衡運動の緩和ダイナミクスの詳細を明らかにするため $\omega_{\text{probe}} = 700 \text{ cm}^{-1}$, $0 < \omega_{\text{pump}} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ の isotropic pump-probe シグナルを計算した。このシグナルを速度論的なモデルを用いてフィッティングし、 700 cm^{-1} から 150 cm^{-1} への速いエネルギー緩和と hot ground state への緩和の時間スケールがそれぞれ 60 fs と 500 fs であることを見いだした。また非平衡 MD 計算により電場による分子のエネルギー変化を直接見積ることで、 60 fs のエネルギー移動が主に回転運動同士のエネルギー移動であることを示した。3 次の分極からは isotropic pump-probe シグナルだけでなく anisotropy も計算することができる。平衡運動の anisotropy は 116 fs という極めて速い時間スケールで減衰する。この時間スケールは分子の回転緩和のそれと比べて圧倒的に速い。我々は非平衡 MD を使い、この速い anisotropy の減衰が水素結合を介した分子間エネルギー移動に由来するものであることを示した。



左図: 水の分子間運動の pump-probe シグナル. pump パルスの振動数は 700 cm^{-1} .

右図: 水の平衡運動の 2D IR スペクトル.

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

過冷却液体で顕著になる動的不均一性に関する時空間情報を抽出するために、密度揺らぎの多体かつ多時間相関関数による解析を新たに提案した。本研究によって通常の 2 体相関関数では捉えることのできない動的不均一性の発生に由来した遅い運動モード間の相関を定量化できることを明らかにし、さらに動的不均一性の発生から消滅まで特徴的な時間スケールの定量的な解析が可能であることを示唆した。過冷却液体における動的不均一性の寿命や時間相関という研究課題はこれまであまり議論されたことはほとんどなく、本研究は世界的に見てユニークな解析結果になると考えている。

3.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

まず GTP 結合型と GDP 結合型の構造の違いについて解析をおこなった。GTP 結合型ではスイッチ II の Gly60 は γ リン酸と水素結合を形成する。一方、GDP 結合型では加水分解により γ リン酸が解離しているため Gly60 との水素結合は存在しない。その結果、スイッチ II のループ領域の構造は大きく変化する。GDP 結合型ではループ領域は伸びた構造を取り主鎖も水和しているが、GTP 結合型では内部で水素結合を作り、巻いた構造をとっている。そのため、ループ領域の揺らぎは GDP 結合型のほうが大きい。一方、GTP 結合型ではルー

β領域に隣接するα2 helix においてヘリックス内の水素結合の組み替えが起きていることを明らかにした。そのため、α2 helix ではGTP結合型のほうが不安定であり、揺らぎも若干GDP結合型に比べて大きい。しかし、³¹P-NMR 実験で示された GTP 結合型での状態間の遷移は見られなかった。そこで、state 1 での計算を行い、state2 との構造や揺らぎの違いを調べた。先に述べたように state 1 では Mg²⁺は Thr35 に配位しておらず、γリン酸と Thr35 との相互作用は存在しない。そのため、2つの状態間で、スイッチ I 領域のループ部位と隣接する β2 strand の二次構造の違いが見られた。その結果、state 1 ではβ2 strand は曲がった構造を取り、揺らぎも非常に大きいことを明らかにした。細胞増殖などに関わるいくつかのエフェクターはβ2 strand とβシートを作ることが構造解析から明らかとなっている。β2 strand が曲がった構造を取りかつ揺らぎが大きくなることによって、エフェクターとのβシート構造を形成しにくくなり、それが state 1 におけるエフェクターとの結合能の低下の原因であると考えられる。

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).
- ★ A. Furukawa, K. Kim, S. Saito and H. Tanaka, “Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids” Phys. Rev. Lett. 102, 016001 (2009).
- ★ T. Yagasaki and S. Saito, “Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water”, Acc. Chem. Res. (in press).
- ★ K. Kim and S. Saito, “Multiple time scales hidden in heterogeneous dynamics of glass-forming liquids”, submitted.
- ★ K. Kim, K. Miyazaki and S. Saito, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, submitted.
- ★ T. Yagasaki and S. Saito, “Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water”, 4th conference on coherent multi-dimensional spectroscopy, Kyoto, August 27 (2008).
- ★ 矢ヶ崎琢磨, 齊藤真司, “3次非線形赤外分光法による水の分子間運動の理論的研究”, 第二回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月25日
- ★ 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ーガラス転移から局在化転移へー”, 日本物理学会 2008年秋季大会, 盛岡, 2008年9月20日
- ★ K. Miyazaki, K. Kim and S. Saito “From glasses to Lorenz gases: A crossover of slow dynamics in random media”, JSPS Japan-France Bilateral Joint Seminar 2008 "Frontiers of Glassy Physics", Kyoto, November 20, 2008
- ★ K Kim, K. Miyazaki and Shinji Saito “Slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions”, International Conference "Unifying Concepts in Glass Physics IV", Kyoto, November 25, 2008
- ★ 金鋼, 齊藤真司 “過冷却液体ダイナミクスの多時間相関関数による解析”, 日本物理学会第 64 回年次大会, 東京, 2009年3月28日
- ★小林千草 齊藤真司 “GTP 結合型 Ras の構造変化と揺らぎ”, 第 2 回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日
- ★小林千草 齊藤真司 “GTP 結合 Ras の構造変化と揺らぎ”, 第 46 回日本生物物理学会, 福岡, 2008年12月5日

クラスター複合体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 Cluster Compounds

○信定 克幸、安池 智一、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。

本研究はクラスター複合体やナノ構造体の電子構造の解析、それらの物質における電子ダイナミクス計算の二つの課題から成る。本年度は以下の研究を行った。

電子ダイナミクスの理論の開発とその分子系への適用

金属クラスターのサイズが、十数ナノメートルから数十ナノメートル程度になると、小さな分子やバルクでは見られない、ナノメートルサイズ特有の構造や物性及びダイナミクスが発現することは、過去の理論・実験的研究によってしばしば指摘されている。本研究課題では、ナノメートルサイズの金属クラスターの電子ダイナミクス解明のために、時間依存密度汎関数理論に基づく実空間電子ダイナミクスの計算手法の開発を行っている。特に、現状では世界的に見ても十数ナノメートルを超える分子系の電子ダイナミクスを第一原理的に計算した例は殆ど存在しない状況を踏まえ、これまで開発を行ってきた電子ダイナミクス数値計算プログラムの高並列・大規模計算へ向けた拡張を進めている。

新しいクラスターモデル理論に基づく表面吸着系の研究

表面吸着系の電子物性や電子・核ダイナミクスを分子レベルで理解するためには、吸着種と表面の間で起こる電子エネルギーの散逸を正しく記述することが必須である。従来の表面吸着系に対する一般的な計算方法としては、表面を有限個の原子から構成されるクラスターで近似するクラスターモデル計算が良く知られている。しかし従来のクラスターモデル(CCM)では、本来半無限系である表面を有限個の孤立クラスターで近似してしまうため、実際の表面には存在し得ないクラスターの端(もしくは境界)が存在してしまう。この人工的な端の存在が波動関数に非物理的な境界条件を課してしまい、間違った結果を導き出す可能性を含むという致命的な問題を抱えている。そこで我々は、吸着種と金属表面との間で起こる電子エネルギーの散逸を考慮に入れた新しいクラスターモデル(OCM)理論の開発を進め、更に金属表面吸着種の光誘起振動励起過程に対する核波束ダイナミクスの計算を行っている。

2 研究方法、計算方法

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 SR16000 において実行した。

3 研究成果

電子ダイナミクスの理論開発

ナノメートルサイズクラスターの電子ダイナミクス解明のために、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) に基づく実空間電子ダイナミクスの計算手法の開発を行った。昨年度に引き続き、数値計算アルゴリズムの大幅改良による高並列・大規模計算へ向けたプログラム開発を進めた。具体的には、3次元座標空間を最適化するために Multigrid 法を採用し、並列化も行った。また、エネルギー停留値を求めるルーチンとして、Direct Inversion in the Iterative Subspace (DIIS)法を採用したことにより、今後の高並列大規模計算プログラム開発に向けて大きな進展があった。

最近、励起状態の計算手法として TDDFT が盛んに使われているが、TDDFT はその理論的取扱いの違いから大きく二つの手法に分けられる。一方は線形応答に基づく TDDFT、他方は実時間 TDDFT である。前者は低い励起エネルギーを計算する際にしばしば用いられる方法であり、高精度化が進んでいるが、レーザー場中における非線形電子ダイナミクス等を扱うことには適していない。一方、後者の方法は非線形電子ダイナミクスも扱うことができ、前者の方法に比べ高い励起状態まで計算できる可能性を持っているが、高精度化が遅れている。これまで我々が進めてきた電子ダイナミクスプログラムは、後者の手法にもとづく。本年度は、実時間・実空間 TDDFT を使って C_{60} クラスターの吸収スペクトルの計算を行った。実験結果との比較を行ったところ、120 eV 程度の高い励起状態に至るまで理論計算と実験結果との間に良い一致が見られた。また、同様の吸収スペクトルの計算を線形 TDDFT に基づいて TURBOMOLE で行ったところ、予想通り線形 TDDFT と実時間 TDDFT の吸収スペクトルの位置がずれる等の精度による問題があることが分かった。実時間 TDDFT においては、今後、汎関数の改良が必要である。

強レーザー場における高次高調波発生メカニズムの理論的解明は、これまで主として希ガス原子や2原子分子程度の小さな系で行われてきたが、それ以上の大きな多電子分子系ではあまり行われていない。そこで、 C_{60} から発生する高次高調波の実空間・実時間電子ダイナミクスを TDDFT に基づいて計算した。特に、 C_{60} 分子のような対称性の高い多電子分子において、入射レーザー光の偏光特性 (直線偏光と円偏光) の違いが高次高調波発生に与える影響について解析を行った。YAG レーザー光 (振動数 1.17 eV) およびチタンサファイアレーザー光 (中心波長の振動数 1.55 eV) に対して、直線偏光および円偏光励起の場合について計算を行った。その結果、円偏光の場合の方が直線偏光の場合に比べ全体的にピークの値が小さく現れる傾向が見られたが、入射レーザー光の振動数や強度に依存して高調波スペクトルパターンが複雑に変化し、必ずしも円偏光励起の場合に高調波発生が抑制されるわけでは無いことが分かった。また、振動数が小さくなるにつれて (~ 1 eV)、強度が弱くなるにつれて ($\sim 10^{13}$ W/cm²) 円偏光励起の影響が現れやすくなっていることが分かった。

クラスターモデル理論の開発

我々の開発したクラスターモデル (OCM) においては金属表面を有限個のクラスターで近似しているが、クラスターの端において適切な境界条件を課すことで半無限系であるはずの表面を正しく記述することができる大きな特徴を持っている。昨年度までの研究の結果、OCM 理論に基づいて表面吸着モデル系に対する断熱ポテンシャル曲線を描くと、吸着種由来の電子状態と表面電子状態が透

熱的に分離しており、少数の透熱ポテンシャル曲線が系のダイナミクスを支配していることを見出している。そこで実際に少数の透熱ポテンシャルを抜き出し、そのポテンシャル曲線上で核波束ダイナミクスの計算を行い、表面吸着種の光誘起振動励起メカニズムの解明を行った。特に光励起後に引き起こされる吸着種のコヒーレントな振動運動の詳細な解析を行った。今回の系において核波束ダイナミクスに主として寄与しているポテンシャル曲線は、図1（左図）に示した3つの状態である。図1（右図）は、光励起後に吸着種準安定状態を経て表面電子励起状態に移動した中性吸着種核波束の振動の様子である。OCM理論を使えば、孤立系クラスターモデルであっても、このように電子移動（電子エネルギーの散逸）を含む核ダイナミクスを議論することができる。過去に行われた金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の実験結果とも定性的に良い一致を示し、本理論研究の結果、通常のラマン過程だけではなく吸着種準安定状態を経由するコヒーレント振動も重要な過程であることが分かった。

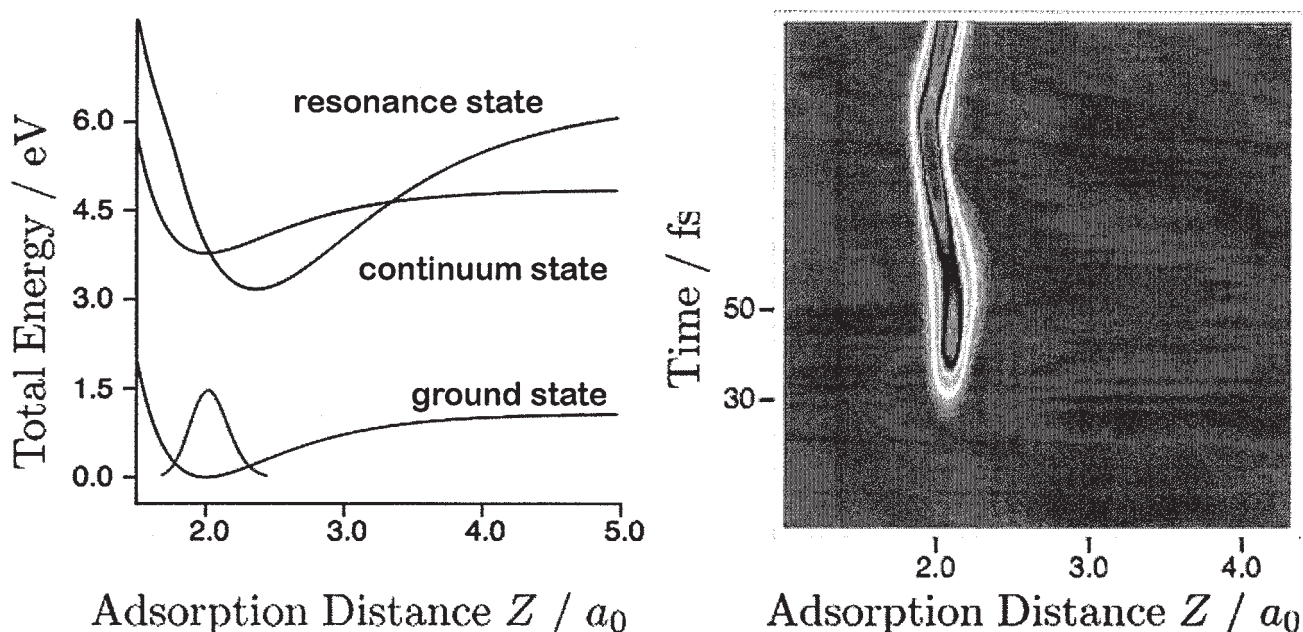


図1：断熱ポテンシャル曲線と中性吸着種の振動核波束

4 発表、出版実績または予定

1. Finite-Temperature Density Functional Calculation with Polarizable Continuum Model in Electrochemical Environment, K. Shiratori and K. Nobusada, Chem. Phys. Lett., 451, 158-162 (2008).
2. Quasi-Adiabatic Decoupling of Born-Oppenheimer Potential Energy Curves for Adsorbate-Metal Surface Systems, T. Yasuike and K. Nobusada, Chem. Phys. Lett., 457, 241-245 (2008).
3. Exciton transfer in quantum dot arrays: Comparison of eigenbasis and site basis representations, Y. Kubota and K. Nobusada, J. Chem. Phys., 129, 094704-1-094704-7 (2008).
4. Development of a Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reactions, K. Shiratori and K. Nobusada, J. Phys. Chem. A, 112, 10681-10688 (2008).

5. Properties of Adsorbates as Open Quantum Systems, T. Yasuike and K. Nobusada, Surf. Sci., 602, 3144-3147 (2008).
6. Oscillator Strength Distribution of C_{60} in the Time-Dependent Density Functional Theory, Y. Kawashita, K. Yabana, M. Noda, K. Nobusada, and T. Nakatsukasa, J. Mol. Struct.: Theochem, in press (2009).
7. ★K. Nobusada, "Photoinduced Vibrational Coherent Excitation in Adsorbate-Metal Surface Systems: An Open-Boundary Cluster Model Approach", The 2nd International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", Aug 4 - 6, 2008 (Okazaki, Japan) (Invited Talk)
8. ★K. Nobusada and T. Iwasa, "Vertex-Sharing Oligomeric Gold Clusters", International Symposium on Monolayer-Protected Clusters, Sep 12 - 13, 2008 (Jyvaskyla, Finland) (Invited Talk)
9. ★K. Nobusada, "Time-dependent density functional theory in real time and real space: Application to electron dynamics in laser fields", Sokendai Asian Winter School: Molecular Sciences on Different Space-Time Scales, Dec 9 -12, 2008 (Okazaki, Japan) (Dec 11)
10. ★安池智一、信定克幸、「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の核波束ダイナミクス」、第4回励起ナノプロセス研究会、和歌山、2008.11.21-22 (招待講演)
11. ★安池智一、信定克幸、「表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の励起メカニズム：量子開放系クラスターモデルによるアプローチ」、第11回理論化学討論会、横浜、2008.5.22-24
12. 久保田陽二、信定克幸、「量子ドット列における励起子の固有値表現を用いた熱緩和過程」、日本物理学会、盛岡、2008.9.20
13. ★野田真史、信定克幸、「時間依存密度汎関数理論に基づく銀・分子複合クラスターの電子ダイナミクス」、日本物理学会、盛岡、2008.9.22
14. ★安池智一、信定克幸、「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の新しいメカニズム：量子開放系クラスターモデルによる核波束ダイナミクス」、第2回分子科学討論会、福岡、2008.9.24 - 9.27
15. 岩佐豪、信定克幸、「電場の空間構造を取り入れた光学応答理論：電場強度勾配の効果」、第2回分子科学討論会、福岡、2008.9.24 - 9.27
16. ★野田真史、信定克幸、「強レーザー場における C_{60} からの高次高調波発生の実時間・実空間電子ダイナミクス」、第2回分子科学討論会、福岡、2008.9.24 - 9.27
17. 岩佐豪、信定克幸、「双極子放射の近接場光励起による電子ダイナミクス」、第56回応用物理学関係連合講演会、つくば、2009.3.30 - 4.2

シリコン表面上の水分子を介した生体分子相互作用の解明

Investigation of water-mediated interaction between biological molecules on Si surfaces

○宇理須恒雄, 楊大行, 尚治国 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

Ganglioside GM1 (図 1) は神経細胞膜表面や細胞内部器官の膜表面に 10 ~ 10 数% の濃度で存在し、細胞の成長や分化、信号伝達に關与する重要な分子と考えられている。また、アルツハイマー病のホールマークと言われるアミロイドベータ(A β)の凝集に關与すると言われている。本研究では、平面脂質二重膜 GM1/SM/Chol(40:40:20 mol%)をマイカ及び SiO₂ 基板表面に形成し原子間力顕微鏡(AFM)で表面の構造を調べた結果を、計算機シミュレーションにより解析した。

2 研究方法、計算方法

マイカ表面ではユニークな相分離が観察され、三角形のドメインがしばしば観察された。三角形の内部は sphingomyelin(SM)が主成分で、三角形の外側は GM1 が主成分であると結論された。また、三角形の内部のドメインはさらに長時間の加熱でさらに相分離がすすみ、これにより、二重膜の膜厚が、6 nm, 5 nm, 4.3 nm の三種類の厚みの相が形成される。この実験結果は、一見非常に不思議とも言える結果である。GM1 分子は大きなヘッドグループを有し、一番長い分子であるにもかかわらず、GM1 リッチなドメインが一番厚みが薄いという結果である。これらの厚みの実験データをもとに、脂質二重膜の構造を明らかにするためのシミュレーションを行った。ソフトウェア NAMD を用い MD 計算を行い、10 ns の計算で構造が安定になった場合、そのモデルを安定な構造と断定した。

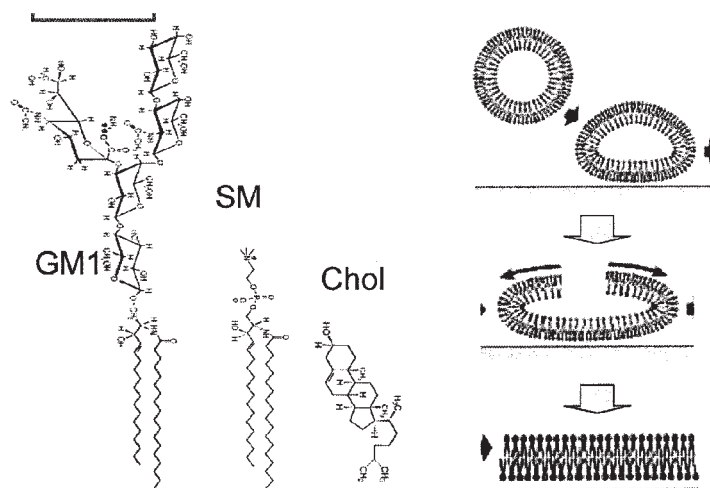


図 1 Ganglioside GM1, sphingomyelin, cholesterol とベシクルフュージョン法による平面脂質二重膜形成。

3 研究成果

この MD 計算によるシミュレーションにより、マイカ表面、および SiO₂ 表面での二重膜の分子構造を決定した(図 2)。また、この構造解析に置いて、二重膜とマイカ表面との相互作用が、ドメイン形成に本質的に重要な役割を果たしていることがわかった (図 3)。マイカ表面は、ヘキサゴナルな対称性を有し、この中央のくぼみに水分子が吸着した表面構造を有することが報告されている。この吸着水分子と脂質二重膜が相互作用すると考えてモデルを製作しシミュレーション計算を行ない、この表面との相互作用により三角形のドメインの外側では、ユニークな、interdigitatd disorder phase (図 2 g) が形成されることがわかった。Aβ の凝集を異常に加速しているのは此の構造をした GM1 と考えられる。

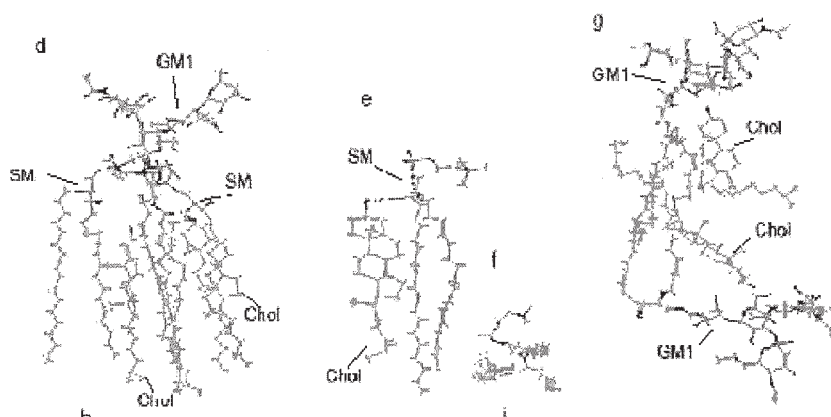


図 2 SiO₂表面上の(d) GM1/SM/Chol (20:40:40 mol %), (e,f) GM1/SM (50:50 mol %), 安定な平面脂質二重膜の構造。(g)マイカ表面上の GM1/Chol (50:50 mol %)の安定な脂質二重膜の構造。

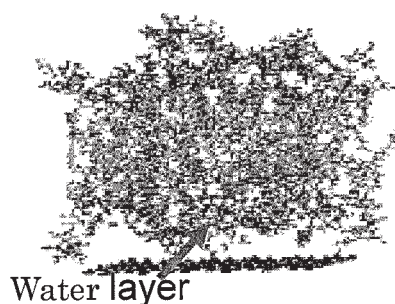


図 3 マイカ表面 (に吸着した水) と脂質二重膜との相互作用を考慮したモデル。相互作用を考慮して計算するとすぐに膜厚が低下し実測値に近くなる。

4 発表

★ Yanli Mao, Ryugo Tero, Yosuke Imai, Tyuji Hoshino, Tsuneo Urisu, “The morphology of GM1_x/SM_{0.6-x}/Chol_{0.4} planar bilayers supported on SiO₂ surfaces”, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 289-294.

内部官能基を持つ合成ナノサイズ分子の分子動力学 Molecular Dynamics of Synthetic Nanoscale Molecules with Internal Functional Groups

○永田 央 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

光合成や呼吸などの生体エネルギー変換では、細胞膜に埋め込まれたキノンの集合体（キノンプール）が重要な役割を担っている。我々のグループでは、 dendromer の内部にキノンを結合することにより、単一分子でキノンプールの挙動を模倣できる分子を開発し、その酸化還元挙動・光化学について研究している。

今回ターゲットとしたのは図1のような分子である。この分子は、分子内に電子受容体である複数のキノンと、酸化還元触媒として機能するニトロキシド (TEMPO) 部位を有している。ポルフィリン/キノン/TEMPO の三成分系では、照射によってアルコールの酸化反応が進行してキノンが還元されることを見いだしており (*Photochem. Photobiol. Sci.* 2009, 8, 174)、本化合物では TEMPO を分子内酸化触媒とした円滑なキノンプールの還元反応を進行させることができる (*Trans. MRS Japan*, in press)。

この光化学系の一つの問題点として、TEMPO がキノンの還元体（ヒドロキノン）を再酸化する経路がある。この経路は化学エネルギーの損失を伴うので、抑制する必要がある。このため、図1の分子の溶液内構造について、分子動力学法で予測を行った。また、ポルフィリンの励起状態について知見を得るため、励起三重項のエネルギー計算を行った。

2 研究方法、計算方法

ポルフィリンの分子力場パラメータは、X線構造解析や DFT 計算から得た平均構造を元にして決定した。その他のパラメータは AMBER の parm99, gaff を用いた。各原子上の部分電荷は、部分構造を持つ分子について GAMESS による ab initio 計算を行い、AMBER7 の resp モジュールでフィッティングを行って決定した。分子動力学シミュレーションは NAMD と自作プログラムを併用して行った。励起三重項のエネルギーは、GAUSSIAN03 の TD-DFT を用いて垂直遷移の計算を行い、三重項エネルギーが既知の化合物と比較して補正した。

3 研究成果

分子動力学計算による溶液中のポルフィリン・TEMPO・キノンの相対位置の分布を図2に示す。この化合物では TEMPO とキノンはそれぞれ空間的に分離しており、直接の相互作用はほとんど無視してよいことがわかる。このようなデザインは、ナノサイズ分子で化学エネルギーの蓄積をめざす場合に重要である。

また、酸化還元電位の異なる一連のメソ置換ポルフィリン誘導体について、励起三重項エネルギーを比較したところ、三重項エネルギーはほとんど変化しないことがわかった。励起一重

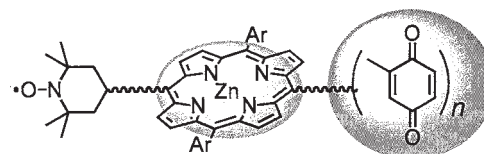


図1. 対象化合物

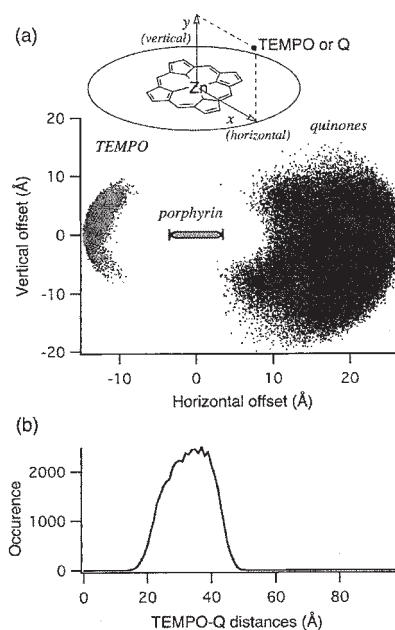


図2. (a) ポルフィリンに対する TEMPO, キノンの相対位置の分布。(b) TEMPO-キノンの中心間距離のヒストグラム。

項エネルギーについては全化合物の実測値があり、こちらもほとんど変化しないことがわかっている。一方、ポルフィリン/キノン/TEMPO 三成分系による酸化反応の効率、ポルフィリンの酸化還元電位に依存して大きく変化する(図3)。これらの結果から、メソ置換基を修飾して酸化還元電位を変化させることにより、一重項・三重項ともに励起状態のエネルギーを大きく動かすことなく、電子移動反応の効率を調整できることがわかった。

4 発表、出版実績または予定

★ “Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer.” T. Nagata,* Y. Kikuzawa, T. Nagasawa and S. I. Allakhverdiev, *Trans. MRS Japan*, in press..

★ “Photooxidation of Alcohols by a Porphyrin/Quinone/TEMPO System.” T. Nagasawa, S. I. Allakhverdiev, Y. Kimura, T. Nagata,* *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 174-180 (2009).

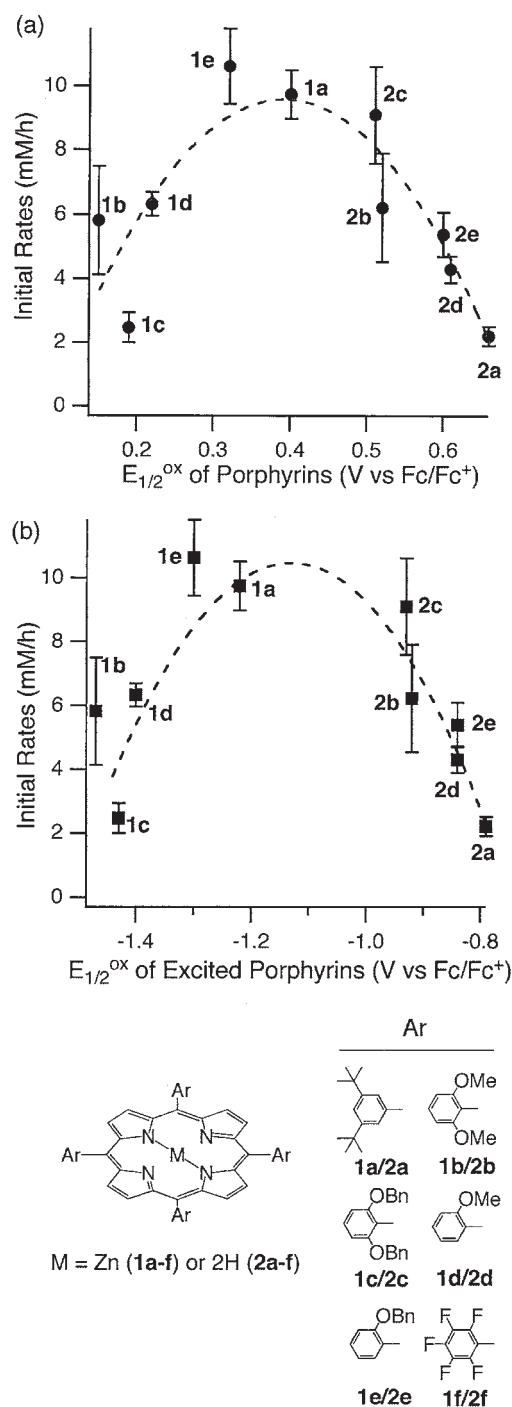


図3. ポルフィリンの違いによる酸化反応効率の変化。

ボウル型共役化合物の物性調査

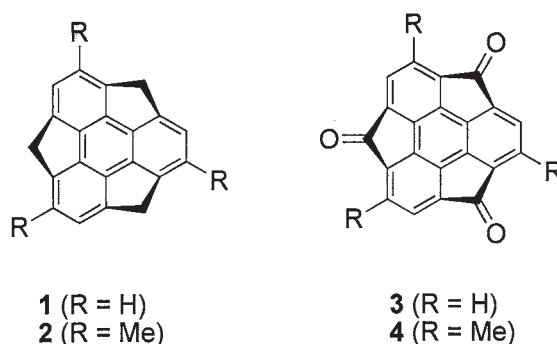
Properties of bowl-shaped aromatic compounds

○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、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。一方、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、昨年までの研究で、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事を示した。このことは、これまでボウル反転エネルギーの実測が困難であったバッキーボウルに関しても、本手法を適用する事により見積もりが可能となる事が期待される。

例えば、スマネンのベンジル位をオキシ化した **3** は興味深い物性を示す事が期待されているものの、NMR などではボウル反転を測定することができない。また、このような歪みのあるカルボニル化合物は水和体として存在する場合もあり、その場合ボウル反転障壁は大きく異なる値となってしまう。そこで、計算による予測と実測値を組み合わせることにより、**3** のボウル反転障壁の予測を行った結果を以下に示す。



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) を最終的に選択した。

3 研究成果

計算結果はそれぞれ、**1** : 17.80 kcal/mol, **2** : 18.71 kcal/mol, **3** : 19.81 kcal/mol, **4** : 21.73 kcal/mol と求められた。既に知られている実測値 (**1** : 19.6 kcal/mol, **2** : 21.6 kcal/mol) から予測される **4** のボウル反転エネルギーの実測値は 25.1 kcal/mol となり、そこから予測されるラセミ化半減期は、3.2 h@323 K, 69 h@300 K,

208 days@273 K となり、少なくとも 0 °C 付近の反応条件で最終段階の合成、および単離操作を行えば、エナントオピュアな状態で取り扱いが可能であることが予測され、現在合成の最終段階を行っている。精製が完了次第、計算値と実測値の比較を行い、最終的に **3** のボウル反転障壁に対しても正確な予測が可能となるものと期待される。

またこの他に、バッキーボウルの周縁芳香環上に置換基を導入することによるボウル反転障壁への影響が、 C_5 対称のコラヌレンと C_3 対称のスマネンでは逆に観測される事が実験的に認められており、その解釈について計算科学を用いたアプローチを行っている。

4 発表、出版実績または予定

学会発表：

- 1) (一部★) “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl”, H. Sakurai, 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang, China, October 2008.
- 2) (一部★) “Synthetic Method for C_3 -Symmetric Homochiral Compounds and its Application to the Preparation of Chiral Buckybowls”, H. Sakurai, Korea-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts : Chemistry Showcase, Daejeon, Korea, November 2008.
- 3) (一部★) “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl”, H. Sakurai, Okazaki Conference 2009, Okazaki, February 2009.
- 4) (一部★) “精密有機合成で挑戦する π 共役の次元制御”, 櫻井英博, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- 5) (一部★) “ C_3 対称 π 共役キラル化合物の不斉合成”, A. F. G. Masud REZA, 東林修平、櫻井英博、日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.

発表論文：

- 1) (一部★) “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene”, S. Higashibayashi and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8592-8593 (2008).
- 2) (一部★) “Preparation of C_3 Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes”, A. F. G. Masud Reza, S. Higashibayashi, and H. Sakurai, *Chem. Asian J.* in press.

分子動力学法、及び ab initio 法による分子間相互作用の精密モデリング

Rigorous modeling of intermolecular interactions based on molecular dynamics simulation and ab initio calculation

○桑田 一夫、山本 典史、石倉 孝一、石川 岳
(岐阜大学 人獣感染防御研究センター)

1 研究目的、内容

分子間相互作用を厳密に評価することは、近年、生物学領域において、極めて重要になってきている。例えば、タンパク質間相互作用ネットワークを理論的に解明することは医学・生物学における病態解明や治療法開発に直結する。特に創薬研究の分野では、薬剤候補化合物と標的タンパク質に対する分子間相互作用の厳密な評価が必要不可欠である。しかし、分子間相互作用を正確に評価することは、現時点では必ずしも成功していない。実際我々は、様々なタンパク質を用い、種々のリガンドとの結合定数を実験的に求めているが、これまでの経験によるとどのドッキング用ソフトウェアの結果も基本的に実験結果と合わない。

そこで我々は、治療薬の実用化へ向けた候補化合物の最適化を行うための効果的な手法を検証することを目的として、次の二つの研究を行った。

(1) Lysozyme の阻害剤として triNAG が知られており、X線結晶構造解析で得られた結合モードは Mode 1(図1を参照)のようになっている。しかし、ドッキングソフトウェアで計算したところ、それとは異なるモード (Mode 2、Mode 3) が得られた。そこで、全原子モデルのポテンシャルの MD シミュレーションから結合自由エネルギーを評価することにより、この違いの理由を明らかにする。

(2) プリオン病の原因物質と考えられているプリオンタンパク質と薬剤候補化合物である GN8 の複合体(図2)に FMO 法を適用し、より薬理効果の高い化合物のデザインに役立つ情報を得ることを目的とする。また、プログラムを改良し、IFIE を用いた相互作用解析の問題点である基底関数重なり誤差 (BSSE) を補正する機能を実装する。さらに、resolution of the identity (RI) 近似を導入し、計算時間の多くを費やす MP2 計算の高速化を実現する。

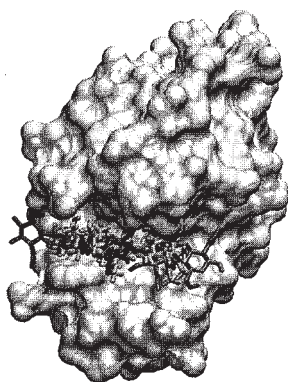


図1: X線結晶構造解析によって得られた結合モード (青・左)と、ドッキングシミュレーションによって得られた結合モード(オレンジ・右: Gold、緑・中央: MVD、赤・右: AutoDock3)。

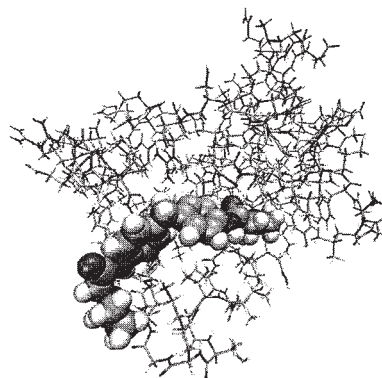


図2: プリオンタンパク質と GN8 複合体の構造。

2 研究方法、計算方法

(1) X線結晶構造解析から得られた複合体構造(PDB ID: 1HEW, Mode 1)と、ドッキングシミュレーションから得られた複合体構造(Mode 2, Mode 3)に対して、それぞれ水とさせ、適切な塩濃度にして中和させたものを初期構造とした。次に、それぞれに対して最適化・昇温・平衡化計算の後、300Kで30nsのサンプリングを行った。Lysozyme に対しては ff99SB、triNAG に対しては GlyCAM06 の力場をそれぞれ適用した。そして、20ns-30ns のトラジェクトリーから 50ps 毎に 200 点抽出して、MM/PBSA 法を使って結合自由エネルギーを評価した。ただし、エントロピー項の評価には計算コストの削減のため 20 点の構造のみから評価した。これらの計算は全て Amber10 パッケージを用いて行われた。

(2) これまで、FMO 法を用いた多くの応用研究では、単一構造の計算結果のみを用いて議論をおこなっていた。しかしながら、体内温度で揺らいでいる生体分子の研究では、単一構造（もしくは数点の構造）の計算結果のみの議論では不十分である。そこで、古典 MD のトラジェクトリーから抜き出した 20 点の構造に関して FMO 計算を実行し、それらの平均値を用いて分子間相互作用を解析した。この際、より信頼の置ける相互作用エネルギーを得るために BSSE の補正を適用した（実装の詳細などは論文を参照）。各 FMO 計算では、プリオンタンパク質のアミノ酸残基を 1 フラグメントとし、GN8 は 4 つのフラグメントに分割した（図 3）。また、基底関数には 6-31G** を用い、HF および MP2 レベルの計算を実行した。これらの計算は、我々が独自に開発している FMO 計算プログラム「PAICS」を用いて行った。

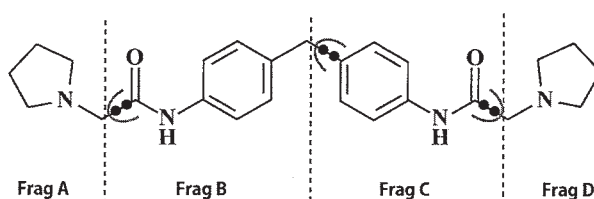


図 3: GN8 のフラグメント分割

3 研究成果

(1) 結合自由エネルギー ΔG_{bind} を計算した結果、結合自由エネルギー ΔG_{bind} は Mode 1 が一番低かった。これは実験結果と一致する。次に、 ΔG_{bind} への寄与を相互作用の種類別 (E_{ele} : 静電力、 E_{vdw} : VDW 力、 E_{int} : 分子内構造変化項、 PB_{surf} : 水和非極性項、 PB : 水和極性項、 $-TS$: エントロピー項) に分割した。これを見ると、Lysozyme と triNAG との直接の相互作用 (E_{ele} 、 E_{vdw}) は、Mode 2 と Mode 3 は Mode 1 より安定性に寄与しているが、水を排除したことによる不安定化への寄与 ($PB + PB_{\text{surf}}$) もかなり大きいことが分かった。また、Mode 1 は Mode 2、Mode 3 と比較して、結合による誘起適合を表現する項 (E_{int}) とエントロピー項において結合安定性に寄与していた。ドッキングシミュレーションでは、誘起適合によるタンパク質側の構造変化とタンパク質側のエントロピーの効果は普通含まれない。しかし今回の計算から、結合自由エネルギーを評価する際には、これらの効果を露に考慮することの重要性が示唆された。

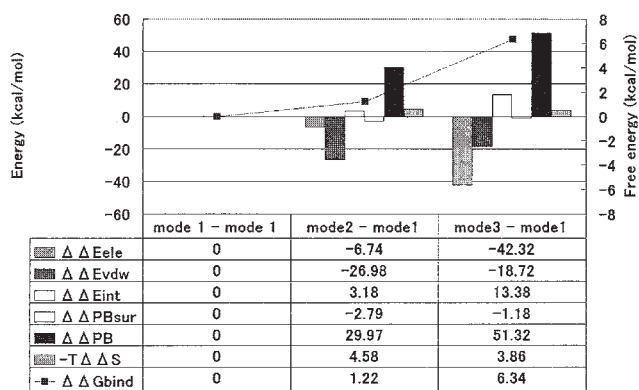


図 4: MM/PBSA 法によって計算された Mode1 の結合モードを基準とした時の Mode2、Mode3 の ΔG 。

(2) まず、GN8 とその近傍にあるアミノ酸残基間の相互作用エネルギーを図5に示す。これによると、N159、Q160、K194、E196 の4つのアミノ酸残基がGN8と強く相互作用していることが分かる。これらの残基とGN8の位置関係は図6のようになっており、プリオンタンパク質の離れた2箇所が、GN8との分子間の相互作用により架橋されている。我々の研究センターで行われた先行研究では、このような架橋構造が薬理効果に重要であると考えられており、それと矛盾しない結果である。次に、GN8の4つのフラグメントとプリオンタンパク質との相互作用を図7に示す。GN8の4つのフラグメントのうち、Frag BおよびFrag Cは大きく安定化に寄与しているが、Frag AおよびFrag Dはほとんど安定化に寄与していない。このような、低分子化合物の各部位に分割した相互作用エネルギーのデータは、今後、GN8をより薬理効果の高い化合物へ最適化していく際に、有用な情報になると期待している。

最後に、RI近似を用いたMP2計算の高速化について記述する。今回の行った数十点の構造で計算し平均を用いて議論するという手法は、揺らぎの影響を部分的に取り入れる方法として、今後も、生体分子の量子化学計算に利用されると考えている。しかし、そのためには、現在のFMO計算をより高速化することが必須となる。そこで、今回、最も多くの計算時間を要したMP2計算にRI近似を導入し、FMO計算の高速化を行った。結果、MP2の計算時間は1/10程度になり、FMO計算全対の計算時間も1/3程度に短縮することが出来た(詳細は該当論文を参照)。

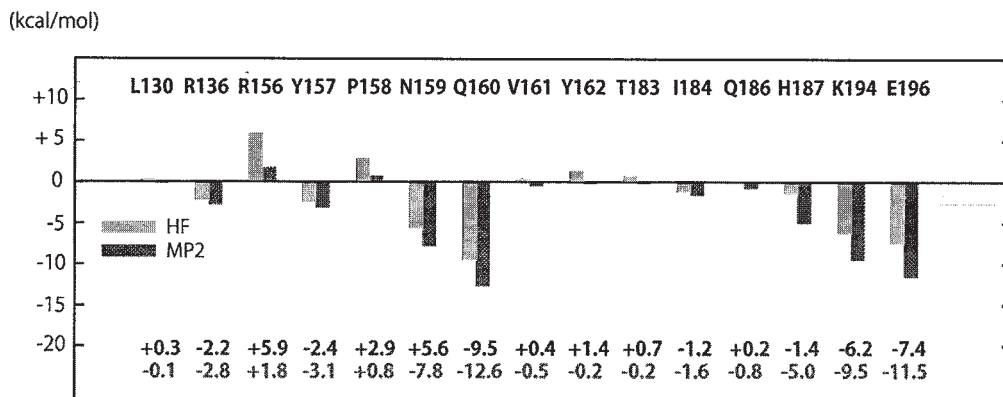


図5: GN8と近傍のアミノ酸残基との相互作用エネルギー

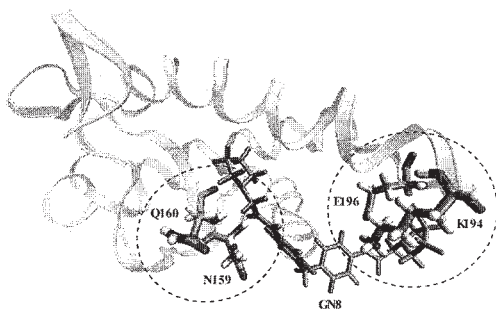


図6: GN8と4つのアミノ酸残基の位置関係

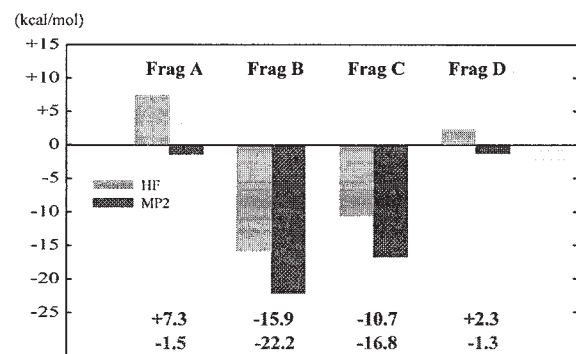


図7: GN8の各フラグメントとプリオンタンパク質との相互作用エネルギー

上記の研究に加えて、プリオン病の機序解明に向けた基礎研究として、クプリゾンおよびプリオンタンパクの神経変性作用の解明にも取り組んだ。

(1) クプリゾンを経口投与したマウスは数週間の暴露後にプリオン病類似の急性脱髄が進行するため、プリオン病の発症機構に対して相似な生化学的モデル系として利用される。近年、クプリゾン誘発脱髄の作用機序として、金属イオンとの相互作用が注目されている。例えば、銅イオンをキレートしたクプリゾンは、ラジカル種産生の酸化還元反応を触媒することが報告されている。本研究では、クプリゾン・銅イオン複合体の量子化学計算を行い、酸化還元反応性を解析した。通常、二価銅イオンの酸化電位は低い。一方、クプリゾンは高原子価の三価銅イオン状態を安定化することを明らかにした。クプリゾン・銅イオン複合体は、還元的触媒として過酸化水素と反応し、細胞障害を引き起こすヒドロキシルラジカル種を生成することで、中枢神経細胞に対して変性作用を発現すると考えられる。

(2) プリオンタンパクは窒素末端領域に複数の銅結合部位を含み、機能発現に金属イオンの生体作用が中心的役割を担うと考えられる。本研究では、プリオンタンパク・銅イオン複合体を対象として量子化学計算を行い、金属結合部位の構造と性質を解析した。酸化還元反応を調べた結果、窒素末端側のオクタリピート部位は還元電位が高い、炭素末端側の非オクタリピート部位は酸化電位が高いことを明らかにした。この場合、非オクタリピート部位はラジカル種を産生するフェントン反応を触媒する可能性がある。以上の結果から、プリオンタンパクの構造異常化に伴う金属配位環境の変化が、プリオンタンパクの機能喪失・毒性獲得の成因と考えられる。分子論的観点から神経変性の機序解明を目指す本研究は、プリオン病に対して総合的見地からの新たな展望を与え、予防・治療法開発の発展を促すことが期待される。

4 発表、出版実績または予定

★ Takeshi Ishikawa and Kazuo Kuwata, "Fragment molecular orbital calculation using the RI-MP2 method", *Chemical Physics Letters* 25, 195-198 (2009).

・ Takeshi Ishikawa, Takakazu Ishikura and Kazuo Kuwata, "Theoretical study of the prion protein based on the fragment molecular orbital method", *Journal of Computational Chemistry*, in press.

★ Norifumi Yamamoto and Kazuo Kuwata, "DFT studies on redox properties of copper-chelating cuprizone: Unusually high-valent copper(III) state", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 895, 52-56 (2009).

★ Norifumi Yamamoto and Kazuo Kuwata, "Difference in redox behaviors between copper-binding octarepeat and non-octarepeat sites in prion protein", *Journal of Biological Inorganic Chemistry* に投稿中.

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 2009 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 186 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. Substituent and Solvent Effects on Square-Planar-Tetrahedral Equilibria of Bis [4- (arylimino) pentan-2-onato] nickel(II) and Bis[1-aryl-3-phenylimino) butan-1-onato]nickel(II)Complexes
Yukie Mori, Hitoshi Shirase, and Yutaka Fukuda
/ Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.81, No.9, 1108-1115 (2008)
2. Density Functional Studies on Thromboxane Biosynthesis : Mechanism and Role of the Heme-Thiolate System
Tetsuya K. Yanai and Seiji Mori
/ Chem Asian J. 2008, 3, 1900-1911
3. Torquoselective Olefination of Carbonyl Compounds with Ynolates : Highly Efficient Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes
Mitsuru Shindo, Seiji Mori
/ SYNLETT 2008, No.15, pp 2231-2243
4. Photooxidation of alcohols by a porphyrin / quinone / TEMPO system
Takayuki Nagasawa, Suleyman I. Allakhverdiev, Yoshifumi Kimura and Toshi Nagata
/ Photochem. Photobiol. Sci., 2009, 8, 174-180
5. Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Copper(II)Complexes Containing a Bulky Diamine Ligand, 1,2-Dipiperidinoethane
Machiko Arakawa-Itoh, Kana Tokuman, Yukie Mori, Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, and Yutaka Fukuda
/ Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.82, No.3, 358-363 (2009)
6. Observation of an Isolated Intermediate of the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction by Infrared Spectroscopy
Hayato Hasegawa, Kenta Mizuse, Masaki Hachiya, Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii
/ Angew. Chem. Int. Ed. 47, 6008-6010 (2008)
7. Origin of the Regio- and Stereoselectivity of Allylic Substitution of Organocopper Reagents
N. Yoshikai, S.-L. Zhang, E. Nakamura
/ J. Am. Chem. Soc., 130, 12862-12863 (2008)
8. Ligand Exchange as the First Irreversible Step in the Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents
N. Yoshikai, H. Matsuda, E. Nakamura
/ J. Am. Chem. Soc., 130, 15258-15259 (2008)

9. Mechanistic Study of the Manganese-Catalyzed [2+2+2] Annulation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Terminal Alkynes
N.Yoshikai,S.L.Zhang, K.-i.Yamagata,H.Tsuji,E.Nakamura
/J.Am.Chem.Soc.,131,4099-4019 (2009)
10. Quantum Chemical Study of Lewis Acid Catalyzed Allylborayion of Aldehydes
K.Sakata and H.Fujimoto
/J.Am.Chem.Soc.130,12519-12526 (2008)
11. A DFT Study on the Reaction Pathways for Carbon-Carbon Bond Forming Reactions between Propargylic Alcohols and Alkenes or Ketones Catalyzed by Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes
K.Sakata, Y.Miyake, and Y.Nishibayashi
/Chem.Asian J.4,81-88 (2009)
12. Site-Specific fragmentation caused by core-Level photoionization in $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ vapor : Comparison between Si : 1s and 2P Photoionizations by means of photoelectron-photoion-photoion triple-coincidence spectroscopy
Shin-ichi Nagaoka, Mai Takemoto, Georg Prumper, Hironobu Fukuzawa, Yusuke Tamenori, Isao H.Suzuki, and Kiyoshi Ueda
/J.Chem.Phys.129,204309 (7 pages) (2008)
13. Theoretical study for a complex of 1,2,5-thiadiazole with formic acid
Massaki Tomura
/J.Mol.Struct. (THEOCHEM),868,1-5 (2008)
14. Crystallographic and theoretical studies of 4,4'-dimethyl-7,7'-bi([1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]pyridylidene)-chloranilic acid (1/1)with intermolecular O-H \cdots N hydrogen bonds and S \cdots O heteroatom interactions
Masaaki Tomura, Katsuhiko Ono, Yoshiro Yamashita
/Struct Chem (2008) 19:967-974
15. Photogenerated polaronic state in a one-dimensional dimerized Mott insulator K-TCNQ
Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, and Ken-icni Hino
/J. Phys : Conf Series 148, 012005 (2009)
16. Polaronic States with Spin-Charge-Coupled Excitation in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ
Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu
/J.Phys.Soc.Jpn Vol.77,No.7,July,074713 (2008)
17. GaAs 表面におけるGa原子のふるまい:量子論的アプローチ
伊藤 智徳、 秋山 亨、 中村 浩次
/表面科学 29 (2008)771-776
18. Ab initio-based approach to initial growth processes on GaAs(111)B-(2 \times 2)surfactant effect of Ga adatoms revisited
H.TATEMATSU, K.SANO,T.AKIYAMA,K.NAKAMURA and T.ITO
/Phys.Rev.B77 (2008)233306-1-4.
19. Stress dependence of oxidation reaction at SiO₂/Si interfaces during silicon thermal oxidation
T.AKIYAMA,H.KAGESHIMA,M.UEMATSU and T.ITO
/Jpn.J.Appl.Phys.47(2008)7089-7093.
20. An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaN(0001) surfaces
T.ITO, T.NAKAMURA,T.AKIYAMA and K.NAKAMURA
/Appl.Surf.Sci.254 (2008)7659-7662.
21. An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaAs(001)-(2 \times 4) γ surfaces
T.ITO,T.AKIYAMA and K.NAKAMURA
/Appl.Surf.Sci.254 (2008)7663-7667.

22. Theoretical investigations on the formation of wurtzite segments in group III – V semiconductor nanowires
T.YAMASHITA, K.SANO, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA and T.ITO
/Appl.Surf.Sci. 254 (2008) 7668-7671
23. Theoretical investigations on structural stability of InN thin films on 3C-SiC(001)
T.ITO, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA, and T.ITO
/Appl.Surf.Sci. 254 (2008) 7672-7675.
24. Theoretical investigations for zinc blende-wurtzite polytypism in GaAs layers at Au/GaAs(111) interfaces
Y.HANEDA, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA and T.ITO
/Appl.Surf.Sci. 254 (2008) 7746-7749.
25. Structures and electronic properties of Si nanowires grown along the [110] direction : Role of surface reconstruction
T.AKIYAMA, K.NAKAMURA and T.ITO
/Surf.Sci. 602(2008) 3033-3037.
26. Empirical potential approach to the formation of 3C-SiC(111)/Si(110)
T.ITO, T.KANNO, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA, A.KONNO and M.SUEMATSU
/Appl.Phys.Exp. 7(2008) 111201-1-3.
27. Ab initio-based approach to reconstructions of the InP(111)A surface: Role of hydrogen atoms passivating surface dangling bonds
T.AKIYAMA, T.KONDO, H.TATEMATSU, K.NAKAMURA and T.ITO
/Phys.Rev.B 78(2008) 205318-1-7.
28. Ab initio-based approach to structural change of compound semiconductor surfaces during MBE growth
T.ITO, T.AKIYAMA and K.NAKAMURA
/J.Cryst.Growth 311(2009) 698-701.
29. Extension of π -conjugation length along the Qy axis of a chlorophyll a derivative for efficient dye-sensitized solar cells
Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Hitoshi Tamiaki and Shin-ichi Sasaki
/Chem.Commun, 2009, 1523-1525
30. Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Based on oxo-Bacteriochlorin Sensitizers with Broadband Absorption Capability
Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Hitoshi Tamiaki, and Shin-ichi Sasaki
/J.Phys.Chem.C 2009, 113, 7954-7961
31. Crystal Structure of Boryllithium with Two THF Molecules and DFT Analysis of Its Property as a Boryl Anion
Makoto Yamashita, Yuta Suzuki, Yasutomo Segawa, and Kyoko Nozaki
/Chemistry Letters Vol.37, No.7 (2008)
32. Chemistry of Boryllithium : Synthesis, Structure, and Reactivity
Yasutomo Segawa, Yuta Suzuki, Makoto Yamashita, and Kyoko Nozaki
/J.Am.Chem.Soc., 2008, 130 (47), 16069-16079
33. Theoretical investigation of the hetero-junction effect in PVP-stabilized Au₁₃ clusters. The role of PVP in their catalytic activities
M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta,
/Chem. Phys. Lett., 459, 133-136 (2008).
34. DFT Study for the Heterojunction Effect in the Precious Metal Clusters
M. Okumura, M. Kinoshita, H. Yabushita, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 2888-2895 (2008).
35. DFT studies of the characteristics of Pd-Pt core-shell clusters
M. Okumura, S. Sakane, Y. Kitagawa, T. Kawakami, N. Toshima, K. Yamaguchi,
/Res. Chem. Inter., 34, 737-742 (2008).

36. Theoretical Calculations of the Characteristics of Precious Metal Clusters
M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, K. Yamaguchi,
/AIP conference proceedings, 1046, 28-31 (2008).
37. N-Bands Hubbard Models. IV. Comparisons of Electron- or Hole-Doped Quaternary
Oxypnictides LaOMP_n Superconductors With Cuprates
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Hagihara, D. Yamaki, M. Nishihara,
Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 3016-3041 (2008).
38. Theoretical Studies on Effects of Hydrogen Bonds Attaching to Cysteine Ligands on
4Fe-4S Clusters
Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami,
M. Okumura, K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 2881-2887 (2008).
39. Theoretical considerations on the roles of hydrogen bonding in thermal
decomposition of peroxides
H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi,
/Luminescence, 23, 74 (2008).
40. Theoretical studies of charge-transfer-induced luminescence in molecular and
bimolecular systems
H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi,
/Luminescence, 23, 74 (2008).
41. Theoretical Investigation of the Magnetic Interactions of Ni Complexes
M. Shoji, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi,
/J. Phys. Chem. A, 112, 4020-4028 (2008).
42. Theory of chemical bonds in metalloenzymes. VII. Hybrid-density functional theory
studies on the electronic structures of P450
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, H. Yabushita, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka,
T. Kawakami, M. Okumura, M. Hagiwara, K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 631-650 (2008).
43. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes XI: Full Geometry Optimization and
Vibration Analysis of Porphyrin Iron-Oxo Species
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura,
K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 2950-2965 (2008).
44. Theoretical studies on the structure and effective exchange integral (J_{ab}) of an
active site in oxyhemocyanin (oxyHc) by using approximately spin-projected geometry
optimization (AP-opt) method
T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura,
K. Yamaguchi, Chem.
/Phys. Lett., 456, 76-79 (2008)
45. Extended Hartree-Fock Theory of Chemical Reactions. VIII. Hydroxylation
Reactions by P450
H. Isobe, S. Nishihara, M. Shoji, S. Yamanaka, J. Shimada, M. Hagiwara,
K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 2991-3009 (2008)
46. Resonating Broken Symmetry CI Approach for Ion-Radical Systems :
Comparison with UHF, Hybrid-DFT, and CASSCF-DFT
S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, K. Kusakabe, Y. Yonezawa,
H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi,
/Int. J. Quant. Chem., 108, 2966-2977 (2008)
47. Regulation Mechanism of Spin-Orbit Coupling in Charge-Transfer-Induced
Luminescence of Imidazopyrazinone Derivatives
H. Isobe, S. Yamanaka, S. Kuramitsu, K. Yamaguchi,

- /J. Am. Chem. Soc., 130, 132-149 (2008)
48. Theoretical Studies on Electronic Structures and Chemical Indices of the Active Site of Oxygenated and Deoxygenated Hemerythrin
Y. Takano, H. Isobe, K. Yamaguchi,
/Bull. Chem. Soc. Jpn., 81, 91-102 (2008)
 49. Cr(I)-Cr(I)5重結合を有する錯体とその系列錯体での金属間結合長の違いの量子化学計算による説明
北河 康隆,
/Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem, 52, 56-58 (2008).
 50. 2-Iodoxybenzenesulfonic Acid as an Extremely Active Catalyst for the Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes, Ketones, Carboxylic Acids, and Enones with Oxone
Muhammet Uyanik, Matsujiro Akakura, and Kazuaki Ishihara
/J.AM.CHEM.SOC.2009,131, 251-262
 51. Organocatalytic Enantioselective Diels-Alder Reaction of Dienes with α -(N,N-Diacylamino)acroleins
Kazuaki Ishihara, Kazuhiko Nakano, and Matsujiro Akakura
/ORGANIC LETTERS 2008 Vol.10, No.13 2893-2896
 52. DFT Study of Bronsted Acid Catalyzed Nitroso Aldol Reaction Between Achiral Enamines and Nitrosobenzene: The Reason for Regio- and Enantioselectivity
Matsujiro Akakura, Masanori Kawasaki, and Hisashi Yamamoto
/Eur.J.Org.Chem.2008, 4245-4249
 53. MgH₂の脱水素化反応における金属酸化物触媒の原子化エネルギーによる定量的評価
平手博、齋藤由樹、中矢一平、澤井寛、新里喜文、湯川宏、森永正彦、馬場健、中井浩巳
/DV-X α 研究協会会報、21(2008)120-123
 54. Chapter 12 New Expression of the Chemical Bond in Hydrides Using Atomization Energies
Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba and H.Nakai
/Advances in Quantum Chemistry, 54 (2008)145-160
 55. Chapter 19 Characteristics of Chemical Bond in Perovskite-Type Hydrides
Y.Shinzato, K.Komiya, Y.Takahashi, H.Yukawa, M.Morinaga and S.Orimo
/Advances in Quantum Chemistry, 54 (2008)245-253
 56. Theoretical Investigation of the Electronic Asymmetry of the Special Pair Cation Radical in the Photosynthetic Type-II Reaction Center
Hideki Yamasaki, Yu Takano, and Haruki Nakamura
/J.Phys.Chem.B 2008,112,13923-13933
 57. Resonating Broken Symmetry CI Approach for Ion-Radical Systems : Comparison With UHF, Hybrid-DFT, and CASSCF-DFT
S.NISHIHARA, S.YAMANAKA, T.UKAI, K.NAKATA, K.KUSAKABE, Y.YONEZAWA, H.NAKAMURA, T.TAKADA, K.YAMAGUCHI
/Int.J.Quant.Chem.2008, 108,2966
 58. Hybrid-DFT Study on Electronic Structures of the Active Site of Sweet Potato Purple Acid Phosphatase : The Origin of Stronger Antiferromagnetic Couplings than Other Purple Acid Phosphatases
Kenichi Koizumi, Kizashi Yamaguchi, Haruki Nakamura, and Yu Takano
/J.Phys.Chem.A,2009,113(17),5099-5104
 59. A resonating broken symmetry configuration interaction approach for double-exchange magnetic systems
S. Nishihara, S. Yamanaka, K. Kusakabe, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada and K. Yamaguchi
/J.Phys. Condensed-Matter, 2009,21,064227
 60. Energy Density Analysis for Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory and Coupled-Cluster Theory with Singles and Doubles : Application to C₂H₄-CH₄ Complexes

- Y.Imamura and H.Nakai
/J.Comput.Chem,29,1555-1563 (2008)
61. 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,29,2311-2316 (2008)
 62. Discovery of Hexacoordinate Hypervalent Carbon Compounds : Density Functional Study
Y.Kikuchi, M.Ishii, K.-y.Akiba, and H.Nakai
/Chem.Phys.Lett,460,37-41 (2008)
 63. Determination of Active Sites Based on Unifield Analysis of Potential Energy Profile in Chemical Reaction : Application to C-H Activation of Methane by Ti(IV)-Imido Complex
H.Nakai, J.Suzuki, and Y.Kikuchi
/Chem,Phys,Lett,460, 347-351(2008)
 64. UV-Visible, ¹H and ¹³C NMR Spectroscopic Studies on the Interaction between Protons or Alkaline Earth Metal Ions and the Benzoate Ion in Acetonitrile
M.Hojo, T.Ueda, M.Ike, M.Kobayashi, and H.Nakai
/J.Mol.Liq, 145,152-157 (2009)
 65. Extension of Linear-Scaling Divide-and-Conquer-Based Correlation Method to Coupled Cluster Theory with Singles and Doubles Excitations
M.Kobayashi and H.Nakai
/J.Chem.Phys,129,044103 (2008)
 66. Implementation of Divide-and-Conquer (DC) Electronic Structure Code to GAMESS Program Package
M.Kobayashi, T.Akama, and H.Nakai
/J.Comput.Chem.Jpn, 8,1-12 (2009)
 67. Density Functional Study on Core Ionization Spectra of Cytidine and Its Fragments
A.Thompson, S.Saha, F.Wang, T.Tsuchimochi, A.Nakata, Y.Imamura, and H.Nakai
/Bull.Chem.Soc.Jpn,82,187-195 (2009)
 68. One-body Energy Decomposition Schemes Revisited Assessment of Mulliken-, Grid-, and Conventional Energy Density Analyses
Y.Kikuchi, Y.Imamura, and H.Nakai
/Int.J.Quant.Chem,in press
 69. Quantitative Approach to the Understanding of Catalytic Effect of Metal Oxides on the Desorption Reaction of MgH₂
H.Hirate, Y.Saito, I.Nakaya, H.Sawai, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, and H.Nakai
/Int.J.Quant.Chem, in press
 70. Dual-Level Hierarchical Scheme for Linear-Scaling Divide-and-Conquer Correlation Theory
M.Kobayashi, and H.Nakai
/Int.J.Quant.Chem, 109,2227-2237 (2009)
 71. Electronic Temperature in Divide-and-Conquer Electronic Structure Calculation Revisited : Assessment and Improvement of Self-Consistent Field Convergence
T.Akama, M.Kobayashi, and H.Nakai
/Int.J.Quant.Chem, in press
 72. Extension of Frozen Orbital Analysis to the Tamm-Dancoff Approximation to Time-Dependent Density Functional Theory
Y.Imamura, T. Baba, and H.Nakai
/Chem.Lett, 38,528(2009)
 73. メソ物質設計のための線形スケールリング量子化学計算
中井 浩巳
/化学と工業、61, 661 (2008)

74. エネルギー密度解析による表面モデルの検証および触媒作用の解明
中井 浩巳
/触媒、50, 601-607 (2008)
75. 「インシリコケミストリー」高性能量子化学計算環境の構築
中井 浩巳
/日経 BP ムック 早稲田産学連携レビュー 2009, 72-73 (2008)
76. 化学の領域を広げる巨大分子の電子状態計算
小林 正人、中井 浩巳
/化学、64, 12-16 (2009)
77. 分割統治法に基づく線形スケーリング手法の開発
中井 浩巳、赤間 知子、小林 正人、
/DV-X α 研究協会会報、21,47-54 (2008)
78. Possible reaction pathway in methanol dehydrogenation on Pt and Ag surfaces / clusters starting from O-H scission : Dipped adcluster model study
T. Watanabe, M.Ehara, K.Kuramoto, H.Nakatsuji
/Surf.Sci, 603,641-646 (2009)
79. Relativistic effects in K-shell ionizations : SAC-CI general-R study based on the DK2 Hamiltonian
M.Ehara, K.Kuramoto, H.Nakatsuji
/Chem.Phys, 356,195-198 (2009)
80. Artificial color tuning of firefly luminescence : Theoretical mutation by tuning electrostatic interactions between protein and luciferin
N.Nakatani, J.Hasegawa, H.Nakatsuji
/Chem.Phys.Letters, 469(1-3),191-194 (2009)
81. Charge-Polarized Coordination Space for H₂ Adsorption
J.Hasegawa, M.Higuchi, Y.Hijikata, and S.Kitagawa
/Chem.Mater.21(9),1829-1833
82. A Multicore QM/MM Approach for the Geometry Optimization of Chromophore Aggregate in Protein
Y.Kiyota, J.Hasegawa, K.Fujimoto, B.Swerts, H.Nakatsuji
/J.Comp.Chem, 30(8)
83. Photocyclization of 2,4,6-triethylbenzophenone in the solid state
Y.Ito, H.Takahashi, J.Hasegawa, J.Turro
/Tetrahedron 65 (2009) 677-689
84. Spectral Tuning Mechanism in Photofunctional Proteins : A SAC-CI Theoretical Study
J.Hasegawa, K.Fujimoto, N.Nakatani, H.Nakatsuji
/Frontiers of Computational Science 2008, Ed.,by Y.Kaneda, M.Sasai, and K.Tachibana,pp.1-8, (2008).
85. Origin of color tuning in human red, green, and blue cone pigments : SAC-CI and QM/MM study
K.Fujimoto, J.Hasegawa, H.Nakatsuji
/Chem.Phys.Letters, 462(4-6),318-320 (2008)
86. 光合成・視覚・生物発光の初期過程 : SAC-CI 法による研究
長谷川 淳也、中辻 博
/固体物理、43(11), 147-155 (2008)
87. Criteria for pericyclic and pseudopericyclic character of electrocyclicization of (Z)-1,2,4,6-heptatetraene and (2Z)-2,4,5-hexatriene-1-imine
Shogo Sakai
/Theor Chem Account 120,177-183 (2008)
88. Theoretical studies on the photochemical reaction mechanisms of o-xylene.
Effects of phenyl group for electrocyclic reaction mechanism

- Shogo Sakai and Toyokazu Yamada
/Phys.Chem.Chem.Phys, 10, 3861-3866 (2008)
89. Theoretical Studies of Metallo (Li and Na)-Ene Reaction Mechanisms
Shogo Sakai and Takahiro Hikida
/J.Phys.Chem. A 112, 10985-10992 (2008)
 90. Calculations suggest facile hydrogen release from water using boranes and alanes as catalysts
S.Swinnen, V.S.Nguyen, Shogo Sakai, M.T.Nguyen
/Chem.Phys.Lett, 472,175-180 (2009)
 91. Structural, electronic, and vibrational properties of high-density amorphous silicon : A first-principles molecular-dynamics study
Tetsuya Morishita
/J.Chem.Phys.130, 194709 (2009)
 92. Superconductivity in a model of two Hubbard chains coupled with ferromagnetic exchange interaction
T.Shirakawa, S.Nishimoto, and Y.Ohta
/Phys.Rev.B 77, 224510/1-10 (2008)
 93. Coexistence of distinct charge fluctuations in $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$
S.Nishimoto, M.Shingai, and Y.Ohta
/Phys.Rev.B 78, 035113/1-9 (2008)
 94. Antiferromagnetism versus Kondo screening in the two-dimensional periodic Anderson model at half filling : Variational cluster approach
S.Horiuchi, S.Kudo, T.Shirakawa, and Y.Ohta
/Phys.Rev.B 78, 155128/1-5 (2008)
 95. Spin and density excitations in the triangular-lattice t-J model with multiple-spin exchange interactions : ^3He on graphite
K.Seki, T.Shirakawa, and Y.Ohta
/Phys. Rev. B 79, 024303/1-8 (2009)
 96. Theoretical study on the electronic states in hollandite vanadate $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$
S.Horiuchi, Y.Ohta
/J.Phys.Chem.Solids 69,3379-3381 (2008)
 97. Variational Monte Carlo study on superconductivity in the anisotropic triangular lattice Hubbard models
Y.Kataoka, Y.Ohta
/J.Phys.Chem.Solids 69, 3330-3333 (2008)
 98. Numerical study on the anisotropic triangular-lattice Hubbard Model at quarter filling :
Charge fluctuations with three-fold periodicity
M.Shingai, S.Nishimoto, and Y.Ohta
/J.Phys.Chem. Solids 69, 3382-3384 (2008)
 99. Superconductivity in B-doped diamonds
H.Fukuyama, Y,Ohta, T.Shirakawa, S.Horiuchi
/J.Phys.Chem.Solids 69,3265-3268 (2008)
 100. Spin and Mass Excitations in the Doped Multiple Spin Exchange Model on a Triangular Lattice : ^3He on Graphite
K.Seki, T. Shirakawa, and Y Ohta
/J.Phys, : Conf. Ser.150, 032095/1-4 (2009)
 101. Antiferromagnetism and Kondo Screening in the Periodic Anderson Model : Variational Cluster Approach
S.Horiuchi, S.Kudo, T.Shirakawa, and Y Ohta
/J.Phys, : Conf. Ser.150, 042060/1-4 (2009)
 102. Disorder and Superconductivity in Doped Semiconductor Nanotubes

- T. Shirakawa, S. Nishimoto, Y. Ohta and H. Fukuyama
/J. Phys. : Conf. Ser. 150, 052238/1-4 (2009)
103. Theoretical Study of the Electronic States of Hollandite Vanadate $K_2V_8O_{16}$
S. Horiuchi, T. Shirakawa and Y. Ohta
/J. Phys. : Conf. Ser. 150, 042182/1/4 (2008)
104. Influence of ions on the structural organization of dipolar liquids probed by the noncoincidence effect: Experimental and quantum chemical results
M. G. Giorgini, H. Torii, M. Musso, and G. Venditti,
/J. Phys. Chem. B **112** (25), 7506–7514 (2008)
105. Amide I infrared spectral features characteristic of some untypical conformations appearing in the structures suggested for amyloids
H. Torii,
/J. Phys. Chem. B **112** (29), 8737–8743 (2008)
106. Merged and separate band profiles arising from resonantly coupled vibrational modes of liquid mixtures: Theoretical study
H. Torii, Y. Osada, and M. Iwami
/J. Raman Spectrosc. **39** (11), 1592–1599 (2008)
107. Nucleophilic substitution at an sp^2 carbon of vinyl halides with an intramolecular thiolate moiety : synthesis of 2-alkylidenethietanes
Mao-Yi Lei, Koji Fukamizu, Yong-Jun Xiao, Wei-Min Liu, Scott Twiddy, Shunsuke Chiba, Kaori Ando, Koichi Narasaka
/Tetrahedron Lett, **49**, 4125-4129 (2008)
108. Pentacoordinate Organoantimony Compounds That Isomerizes by Turnstile Rotation
Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Yohsuke Yamamoto, and Kaori Ando
/J. Am. Chem. Soc, **131**, 3418-3419 (2009)
109. シリコンナノ構造の第一原理計算 : 有効質量異常の発現
山内 淳
/固体物理 vol.43, pp.289-296 (2009)
110. Chemiluminescence Change of Polyphenol Dendrimers with Different Core Molecules
Hiroki Agawa, Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, and Kiyoshi Zaitse
/Organic Letters **10**, 5171-5174 (2008)
111. Quantum Mechanical Calculation of Energy Dependence of OCl/OH Product Branching Ratio and Product Quantum State Distributions for the $O(^1D)+HCl$ Reaction on All Three Contributing Electronic State Potential Energy Surfaces
Huan Yang, Ke-Li Han, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura, Gabriel G. Balint-Kurti, Hong Zhang, Sean C. Smith, and Marlies Hankel
/J. Phys. Chem. A **112**, 7947-7960 (2008)
112. Quantum Calculation of Ro-vibrational States : Methodology and DOCL Application Results
Hong Zhang, Marlies Hankel, Sean C. Smith, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura

- /J.Phys Chem.A 2008,112, 4141-4147
113. Collision Energy Dependence of the $\text{o}({}^1\text{D})+\text{HCl}\rightarrow\text{OH}+\text{Cl}({}^2\text{P})$ Reaction Studied by Crossed Beam Scattering and Quasiclassical Trajectory Calculations on Ab Initio Potential Energy Surfaces
Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Gennady V.ilnikov, Ponmile Oloyede, Hiroki Nakamura
/J.Phys.Chem.A 112,818-825 (2008)
114. Coexistence of distorted and undistorted closed-ring forms of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in crystal observed by FT-Raman spectroscopy
Saita, Kobatake, Fukaminato, Nanbu, Irie, Sekiya
/Chem.Phys.Lett. 454, 42-48 (2008)
115. Theoretical study on the second hyperpolarizability of open-shell singlet one-dimensional systems with a charged defect
Akihito Takebe, 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)
116. 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)
117. 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)
118. 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
Hideki Takahashi, Hajime Ohno, Toshihiko Yamauchi, Ryohei Kishi, Shin-ichi Furukawa, Masayoshi Nakano, and Nobuyuki Matubayashi
/J.Chem.Phys. 128, 064507-1-12 (2008)
119. Computation of the reduction free energy of coenzyme in aqueous solution by the QM/MM-ER method
Hideaki Takahashi, Hajime Ohno, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano,

- Nobuyuki Matubayashi
/Chem.Phys. Lett.456,176-180 (2008)
120. Core molecule dependence of energy migration in phenylacetylene nanostar dendrimers : Ab initio molecular orbital-configuration interaction based quantum master equation study
Ryohei Kishi, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hideaki Takahashi, and Masayoshi Nakano
/J.Chem. Phys.128, 244306-1-8 (2008)
121. A novel dynamic exciton expression based on the ab initio MO CI based quantum master equation approach
Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi
/Chem.Phys.Lett. 460, 370-374 (2008)
122. Theoretical Study on Second Hyperpolarizabilities of Singlet Diradical SquarePlanar Nickel Complexes Involving o-Semiquinonato Type Ligands
Hitoshi Fukui, Ryohei Kishi, Takuya Minami, Hiroshi Nagai, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek, and Masayoshi Nakano
/J.Phys.Chem.A 112,8423-8429 (2008)
123. Excitation Dynamics of Molecular Aggregate Systems Composed of Triangular LatticeUnits : Structural Dependence of Exciton Migration and Recurrence
Takuya Minami, Masayoshi Nakano, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Ryohei Kishi, and Hideaki Takahashi
/J.Phys.Chem.C 112, 16675-16681 (2008)
124. Computation of the free energy change associated with one-electron reduction of coenzyme immersed in water : A novel approach within the framework of the quantum mechanical / molecular mechanical method combined with the theory of energy representation
Hideaki Takahashi, Hajime Ohno, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, and Nobuyuki Matubayashi
/J.Chem.Phys.129, 205103-1-14 (2008)
125. Theoretical study of third-order nonlinear optical properties in square nanographenes with open-shell singlet ground states
Masayoshi Nakano, Hiroshi Nagai, Hitoshi Fukui, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, kenji Kameda, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek
/Chem.Phys.Lett.467,120-125 (2008)
126. Quantum Master Equation Approach to Exciton Recurrence Motion in Ring-Shaped

- Aggregate Complexes Induced by Linear and Circular-Polarized Laser Fields
Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, and Masayoshi Nakano
/J.Phys.Chem.C 113, 3332-3338 (2009)
127. Theoretical Study on Exciton Recurrence Motion in Anthracene Dimer Using the Ab Initio MO-CI Based Quantum Master Equation Approach
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi
/J.Phys.Chem.A, 113, 5455-5462 (2009)
128. Theoretical study on open-shell nonlinear optical molecular systems and a development of a novel computational scheme of exciton dynamics
Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Hitoshi Fukui, Takuya Minami, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Sean Bonness, and Hideaki Takahashi
/Int.J.Nonoscience, in press
129. Computational Study of Excited-State Intramolecular-Proton-Transfer of o-Hydroxybenzaldehyde and Its Derivatives
Shin-ichi Nagaoka, Hiroyuki Teramac, and Umpei Nagashima
/Bull.Chem.Soc.Jpn, 82,5 570-573 (2009)
130. Recent progress in theoretical analysis of vibrational sum frequency generation spectroscopy
Akihiro Morita, and Tatsuya Ishiyama
/Phys.Chem.Chem.Phys, 10,5801-5816 (2008)
131. First acid dissociation at an aqueous H₂SO₄ interface with sum frequency generation spectroscopy
Takayuki Miyamae, Akihiro Morita, and Yukio Ouchi
/Phys.Chem.Chem.Phys, 10,2010-2013 (2008)
132. Molecular theory of mass transfer kinetics and dynamics at gas-water interface
Akihiro Morita, Bruce C. Garrett
/Fluid Dynamics Research, 40,459-473 (2008)
133. Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsemanene
Shuhei Higashibayashi and Hidehiro Sakurai
/J.AM.CHEM.SOC, 130 8592-8593 (2008)
134. Brownian Dynamics Simulations of a Wild Type and Mutants of Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitors
Akifumi Oda, Trypsin Inhibitors
/Biol.Pharm. Bull, 31 (12)2182-2186 (2008)
135. Accurate Evaluation Method of Molecular Binding Affinity from Fluctuation Frequency
Tyuji HOSHINO, Koji IWAMOTO, Hirotake ODE, and Iwao OHDOMARI

- /Jpn.J.Appl.Phys.47, 3719-3725 (2008)
136. Ab initio Protein Structure Prediction with Force Field Parameters Derived from Water-Phase Quantum Chemical Calculation
Daisuke Katagiri, Hideyoshi Fuji, Saburo Neya, Tyuji Hoshino
/ J.Comput. Chem.29, 1930-1944 (2008)
 137. Force Field Parameters for Rotation Around χ Torsion Axis in Nucleic Acids
Hirotaka Ode, Yuri Matsuo, Saburo Neya, Tyuji Hoshino
/J.Comput.Chem.29, 2531-2542 (2008)
 138. Analysis of Unfolding Process of Green Fluorescent Protein by Molecular Dynamics Simulation
Yoshihiro Hisatomi, Daisuke Katagiri, Saburo Neya, Masahiko Hara, and Tyuji Hoshino
/J.Phys.Chem.B 112, 8672-8680 (2008)
 139. Development of Software Program Predicting the Binding Site and the Binding Mode of Ligands Against a Target Protein
Hideyoshi Fuji, Masaaki Suzuki, Saburo Neya, and Tyuji Hoshino
/e-J.Surf.Sci.Nanotech.6, 241-245 (2008)
 140. DYNAMIC STRUCTURE OF ARTIFICIAL QUINONEPOOL MOLECULES STUDIED BY MOLECULAR SIMULATIONS
Toshi NAGATA, and Suleyman I. ALLAKHVERDIEV
/Journal of Qafqaz University 23, (2008)
 141. Photooxidation of alcohols by a porphyrin/quinone/TEMPO system
Takayuki Nagasawa, Suleyman I.Allakhverdiev, Yoshifumi Kimura and and Toshi Nagata
/Photochem.Photobiol.Sci, 8, 174-180 (2009)
 142. A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium
Yoshitaka Fujimoto, Takashi Koretsune, Susumu Saito, Takashi Miyake, and Atsushi Oshiyama
/New Journal of Physics 10,083001 (2008)
 143. Intrinsic ferromagnetism due to cation vacancies in Gd-doped GaN : First-principles calculations
Y.Gohda and A.Oshiyama
/ Phys.Rev.B 78, 161201 (R) (2008)
 144. Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons
Katsumasa Kamiya, Shuji Yamamoto, Kenji Shiraishi, and Atsushi Oshiyama
/J.Phys.Chem.B, 113, 6886-6872 (2009)
 145. First principles studies on In-related nitride semiconductors
Teruaki Obata, Jun-ichi Iwata, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama

- /J.Cryst.Growth, 311, 2772-2775 (2009)
146. Molecular Dynamical Approach to the Conformational Transition in Peptide Nanorings and Nanitubes
Masato Teranishi, Hajime Okamoto, Kyozauro Takeda, Ken-ichi Nomura, Aiichiro Nakano, Rajiv K.Kalia, Priya Vashishta, and Fuyuki Shimojo
/J.Phys.Chem.B, 113, 1473-1484 (2009)
 147. Theoretical study of the time-dependent phenomenon of photon-assisted tunneling through a charged quantum dot
Masakazu Muraguchi, Kenji Shiraishi, Takuma Okunishi and Kyozauro Takeda
/J.Phys.: Condens.Matter 21, 064230 (2009)
 148. Short-time maximum entropy method analysis of molecular dynamics simulation : Unimolecular decomposition of formic acid
Osamu Takahashi, Tetsuo Nomura, Kiyohiko Tabayashi, Katsuyoshi Yamasaki
/Chem.Phys., 351, 7-12 (2008)
 149. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water : The observation of two structural motifs
T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin,
/Chem. Phys. Lett., 460, 387-400 (2008).
 150. Comment on "Isotope and Temperature Effects in Liquid Water Probed by X-Ray Absorption and Resonant X-Ray Emission Spectroscopy"
L. G. M. Pettersson, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, S. Shin, and A. Nilsson,
/Phys. Rev. Lett., 100, 249801 (2008).
 151. The Origin of the Relative Stability of Axial Conformers of Cyclohexane and Cyclohexanone Derivatives : Importance of the CH/n and CH/ π Hydrogen Bonds
Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa, Motohiro Nishio,
/Bull. Chem. Soc. Japan, 82(2) 272 (2009).
 152. Selective observation of the two oxygen atoms at different sites in the carboxyl group (-COOH) of liquid acetic acid
Takashi Tokushima, Yuka Horikawa, Yoshihisa Harada, Osamu Takahashi, Atsunari Hiraya and Shik Shin,
/ Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 1679-1682 (2009).
 153. Molecular Dynamics Studies of the Structural Change in 1,3-Diamino-2,4,6-trinitrobenzene (DATB) in the Crystalline State under High Pressure
Yuji Kohno, Reiko I. Hiyoshi, Yoshitaka Yamaguchi, Shinya Matsumoto, Atsushi Koseki, Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Kazuyoshi Ueda,
/J. Phys. Chem. A, 113, 251-2560 (2009).
 154. Shock tube and modeling study of isobutene pyrolysis and oxidation
Kenji Yasunaga, Yuma Kuraguchi, Ryota Ikeuchi, Hiromitsu Masaoka, Osamu Takahashi, Tohru Koike, Yoshiaki Hidaka,
/Proc. Comb. Inst., 32, 453-460 (2009).
 155. The Conformation of levopimaric acid investigated by high-level ab initio MO calculations. Possibility of the CH/ π hydrogen bond
Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa, and Motohiro Nishio,
/Tetrahedron, 65, 3525-3528 (2009).

156. The Effect of Alkynyl Groups on Torquoselectivity. Highly Stereoselective Olefination of Alkynyl Ketones with Ynolates
Takashi Yoshikawa, Seiji Mori, and Mitsuru Shindo
J. Am. Chem. Soc., 131(6), 2092-2093 (2009)
157. Equilibrium and ab initio computational studies on the adduct formation of 1,3-diketono-lithium(I), -sodium(I) and -potassium(I) with 1, 10-phenanthroline and its 2,9-dimethyl derivatives
Ken-ichiro Ishimori, Seiji Mori, Yuji Ito, Kousaburo Ohashi, Hisanori Imura
Talanta 78 1272-1279(2009)
158. Density Functional Studies on Isomerization of Prostaglandin H₂ to Prostacyclin Catalyzed by Cytochrome P450
Tetsuya K. Yanai and Seiji Mori
Chem. Eur. J. 15, 4464-4473 (2009)
159. 計算機シミュレーションを用いたRNA結合タンパク質 Pumilio の RNA 結合様式の研究
栗崎 以久男、 渡邊 博文、 田中 成典
JCCJ, 日本コンピュータ化学会、 8(1):41-50, (2009)
160. Vibronic Coupling in Naphthalene Anion : Vibronic Coupling Density Analysis for Totally Symmetric Vibrational Modes
Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka
J. Phys. Chem. A, 112, 758 (2008)
161. Electron-vibration interactions in carrier-transport material : Vibronic coupling density analysis in TPD
Tohru Sato, Katsuyuki Shizu, Takako Kuga, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji
Chem. Phys. Letters, 458, 152 (2008)
162. Conformation-Specific Raman Bands and Electronic Conjugation in Substituted Thioanisoles
Yoshihiro Yamakita, Tomohiro Okazaki, and Koichi Ohno
J. Phys. Chem. A, Vol. 112, No.47, 12220-12227 (2008)
163. Quantum Calculation of Ro-vibrational States : Methodology and DOCl Application Results
Hong Zhang, Marilies Hankel, and Sean C. Smith, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura
J. Phys. Chem. A 2008, 112, 4141-4147 (2008)
164. Quantum dynamical study of the O(¹D)+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, and Marlies Hankel
J. Chem. Phys. **128**, 014308 (2008).
165. Quantum mechanical calculation of energy dependence of OCl/OH product branching ratio and product quantum state distributions for the O(¹D)+HCl reaction on all three contributing electronic state potential energy surfaces
Huan Yang, Ke-Li Han, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura, Gabriel G. Balint-Kurti, Hong Zhang, Sean C. Smith, and Marlies Hankel
J. Phys. Chem. A **112**, 7947-7960 (2008).
166. Quantum mechanical study of atomic hydrogen interaction with a fluorinated boron-substituted coronene radical
Hong Zhang, Sean C Smith, Shinkoh Nanbu and Hiroki Nakamura
J. Phys.: Condensed Matter **21**, 144209 (2009).
167. Gangliosides' Inhibitory Effects on NAD Glycohydrolase : Estimating the Solvation Effect in the Physiological Environment
Kaori Ueno-Noto, Miki Hara-Yokoyama, and Keiko Takano
Bull. Chem. Soc. Jpn., 81, 1062-1071 (2008)
168. Thermally induced double proton transfer in CG and wobble GT base pairs :

- A possible origin of mutagenic guanine
Adchara Padermshoke, Yukiteru Katsumoto, Ryuta Masaki, Misako Aida
/Chem.Phys.Lett.,457(1-3), 232-236 (2008)
169. Classification of OH Bonds and Infrared Spectra of the Topology-Distinct Protonated Water Clusters $H_3O+(H_2O)_{n-1}(n \leq 7)$
Maihemutijiang Jieli and Misako Aida
/J.Phys.Chem.A 2009, 113(8), 1586-1594 (2009)
170. ONIOM Study on the Mechanism of the Enzymatic Hydrolysis of Biodegradable Plastics
Yoshitake Sakae, Toshiaki Matsubara, Misako Aida, Hidemasa Kondo, Kazuo Masaki, and Haruyuki Iefuji
/Bull.Chem.Soc.Hpn. 82(3), 338-346 (2009)
171. Methane in an Open-Cage [60]Fullerene
Keith E.Whitener,Jr., R.James Cross, Marthin Saunders, Sho-ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, Naomi Mizorogi, and Shigeru Nagase
/J.AM.CHEM.SOC, 131, 6338-6339 (2009)
172. Phase Control of Graphene Nanoribbon by Carrier Doping : Appearance of Noncollinear Magnetism
Keisuke Sawada, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Susumu Okada, and Takazumi Kawai
/Nano Lett.,9, 269-272 (2009)
173. The effect of water on infrared spectra of DNA
Hisashi Taniguchi and Mineo Saito
/J.Phys:Condens.Matter,21, 64242-1-4 (2009)
174. Relativistic Effect on the Bistability of Bi {012} Nanofilms
Hiroki Kotaka, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Keisuke Sawada, and Yuki Uramoto
/e-J.Surf.Sci.Nanotech., 7, 13-16 (2009)
175. Band-Gap Tuning in Magnetic Graphene Nanoribbons
Keisuke Sawada, Fumiyuki Ishii, and Mineo Saito
/Appl.Phys.Exp.,1,64004(1)-64004(3) (2008)
176. First-Principles Study on the Graphene Adatom and Its Aggregation
Tomofumi Hashi, Yuki Uramoto, and Mineo Saito
/Jpn.J.Appl.Phys., 47, 6623-6626 (2008)
177. First-Principles Study on the Graphene Adatom and its Dimer
Yuki Uramoto, and Mineo Saito
/e-J.Surf.Sci.Nanotech., 6, 269-271 (2008)
178. Development of the simulation package 'ELSES' for extra-large-scale electronic structure calculation
T. Hoshi and T. Fujiwara
/J.Phys.Condens.Matter 21, 064233 (4pp) (2009)
179. A synthetic study on gymnastatins F and Q : the tandem Michael and aldol reaction approach
Kyoko Murayama, Takamasa Tanabe, Yuichi Ishikawa, Kensuke Nakamura, Shigeru Nishiyama
/Tetrahedron Letters 50, 3191-3194 (2009)
180. Preparation and conformational analysis of C-glycosyl β^2 - and β/β^2 -peptides
Yoko Inaba, Toru Kawakami, Saburo Aimoto, Takahisa Ikegami, Takae Takeuchi, Takashi Nakazawa, Shigenobu Yano and Yuji Mikata,
/ Carbohydrate Res., 344, 613-626 (2009)
181. Nanosized starlike molecules. Synthesis and optial properties of tris- and tetrakis[oligo(disilanylnebithienylene)dimethylsilyl]benzene
Akinobu Naka, Yoshiaki Matsumoto, Tatsuya Itano, Kei Hasegawa, Tomoaki Shimamura, Joji Ohshita, Atsutaka Kunai, Takae Takeuchi and Mitsuo Ishikawa,
/ J. Organomet. Chem., 694, 346-352 (2009)

182. Photoionization Cross Sections with Optimized Orbital Exponents within the Complex Basis Function Method
Masato Morita, Satoshi Yabushita
/J.Comp.Chem., 29, 2317-2329 (2008)
183. Calculations of photoionization cross-sections with variationally optimized complex Gaussian-type basis functions
Masato Morita, Satoshi Yabushita
/Chem.Phys., 349, 126-132 (2008)
184. Photoionization Cross Sections of H_2^+ and H_2 with Complex Gaussian-Type Basis Functions Optimized for the Frequency-Dependent Polarizabilities
Masato Morita, Satoshi Yabushita
/J.Comp.Chem., 29, 2471-2478 (2008)
185. Efficient Parallel Algorithm of Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation (RI-MP2)
Michio Katouda, Shigeru Nagase
/Int.J.Quant. Chem, 109,2121-2130 (2009)
186. Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons
Katsumasa Kamiya, Shuji Yamamoto, Kenji Shiraishi, and Atsushi Oshiyama
/J.Phys.Chem.B,113,19 (2009)

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成21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	2	15, 16
aa9	斉藤 真司	7		
ac0	柳井 毅	4		
ac2	信定 克幸	5		
ac3	吉田 紀生	1		
ac9	戸村 正章	1	2	13, 14
ad1	神谷由紀子	1		
ad4	中村 宏樹	1	4	163, 164, 165, 166
aj0	西 信之	4		
ak7	薬師 久弥	5		
av0	平田 文男	7		
ax6	宇理須恒雄	3		
ax7	岡崎 進	9		
ay0	永瀬 茂	5	1	185
ay7	永田 央	1	3	4, 140, 141
ay9	櫻井 英博	1	1	133
ca3	山内 淳	2	1	109
ca6	海野 雅司	2		
cb1	田仲 二郎	2		
cb3	谷村 吉隆	5		
cb6	早瀬 修一	1		
cc1	星野 忠次	8	5	135, 136, 137, 138, 139
cc2	江原 正博	9	9	78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86
cc6	斎藤 峯雄	5	6	172, 173, 174, 175, 176, 177
cc8	岡本 祐幸	4		
cd2	榊 茂好	23		
cd3	中野 雅由	6	14	115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128
ce2	酒井 章吾	5	4	87, 88, 89, 90
ce7	岩野 薫	1		
cf0	立花 明知	13		
cf1	山下 誠	2		
cf4	南部 伸孝	2	5	110, 111, 112, 113, 114
cg2	鷹野 優	5	4	56, 57, 58, 59
cg3	西野 正理	1		
cg4	関山 秀雄	1		
cg7	寺尾 貴道	1		
cg8	酒井 博則	2		
cg9	相田美砂子	19	3	168, 169, 170
ch1	立川 仁典	1		
ch4	徳村 邦弘	1		
ch7	常田 貴夫	2		
ch8	森永 正彦	16	3	53, 54, 55
ci1	赤倉松次郎	1	3	50, 51, 52
ci2	田原 太平	8		
ci5	諸熊 奎治	23		
ci7	数納 広哉	7		
ci8	富永 圭介	4		
ci9	押山 淳	10	4	142, 143, 144, 145
cj7	柚木 克之	1		
cj8	星 健夫	8	1	178
cj9	小松崎民樹	5		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ck1	青木百合子	1		
ck3	大西 拓	1		
ck4	中村 卓	1		
ck5	福田 良一	8		
ck7	猿倉 信彦	4		
cl1	小田 彰史	1	1	134
cl2	橋本 智裕	1		
cl3	北尾 修	1	2	29, 30
cl5	海老原昌弘	4		
cl8	竹内 孝江	4	2	180, 181
cl9	山北 佳宏	3	1	162
cm0	栗崎以久男	2	1	159
cm2	福田 豊	5	2	1, 5
cm3	赤石 暁	1		
cm4	石川 明幸	1		
cm5	藤田 直也	1		
cm6	川野 聡恭	8		
cm7	水瀬 賢太	1	1	6
cm8	神谷 克政	1	1	186
cm9	森 寛敏	1		
cn2	森田 明弘	6	3	130, 131, 132
cn4	杉浦 健一	1		
cn7	高須 昌子	3		
cn8	尾曲 克己	1		
cn9	野崎 京子	3	2	31, 32
co0	石田 豊	2		
co1	新矢 時寛	3		
co4	田淵 雅夫	2		
co5	山邊 信一	1		
co8	宮崎 充彦	4		
co9	Zhanpeisov Nurbosyn	1		
cp1	横山 大輔	3		
cp2	鈴木 昭也	1		
cp3	中村 建介	1	1	179
cp4	森脇 善紀	1		
cp6	日向寺祥子	1		
cp8	川下理日人	1		
cq0	真船 文隆	1		
cr4	岩田 末廣	1		
cv8	友田 修司	5		
cz0	徳江 郁雄	1		
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	14	12	92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103
dl4	中川 幸子	4		
dp6	長岡 伸一	2	2	12, 129
dr3	野々山信二	2		
ds3	江川 徹	2		
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	4	3	7, 8, 9
du6	島 信幸	6		
du7	田林 清彦	8	8	148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155
dw5	山下 晃一	12		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
dx8	大和田智彦	7		
dy7	奥村 光隆	10	17	33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49
ed8	古賀 伸明	3		
ee2	倭 剛久	6		
ee7	大峰 巖	7		
ee8	斎藤 晋	8		
eg2	藪下 聡	12	3	182, 183, 184
eh3	近藤 保	4		
ei6	石田 俊正	3		
ek3	鷹野 景子	7	1	167
ek5	本多 一彦	1		
e17	武田京三郎	1	2	146, 147
em1	鳥居 肇	2	3	104, 105, 106
em6	安藤 香織	1	2	107, 108
eo6	永田 敬	3		
ep1	中井 浩巳	22	18	60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77
eq9	岡田 晋	6		
er1	斎藤 稔	3		
es4	森 聖治	6	5	2, 3, 156, 157, 158
es5	高橋 順子	1		
es9	千住 孝俊	1		
et4	田中 一義	7	2	160, 161
et7	萩田 克美	2		
et8	岩松 将一	1	1	171
eu8	光武重代理	1		
ev3	木寺 詔紀	5		
ew6	波田 雅彦	12		
ew9	小野 倫也	7		
ex3	白石 賢二	7		
ex6	森下 徹也	2	1	91
ex7	小田 竜樹	8		
ey1	佐伯 盛久	1		
ey6	仲西 功	3		
ey8	小田井 圭	1		
ez1	三好 永作	13		
ez2	北尾 彰朗	11		
ez3	秋山 亨	5	12	17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28
ez7	石田 豊和	2		
ez8	山中 正浩	2		
fa2	高橋 卓也	3		
fa5	坂田 健	1	2	10, 11
oa2	野中 茂紀	2		
qa1	桑田 一夫	4		
wa1	中島 俊男	1		
wa2	梶本 真司	2		
wa6	吉井 範行	2		
zq0	橋本 健朗	9		

センターレポート 9

平成21年8月発行
(2008年4月～2009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