

センターレポート

NO.10 APRIL 2009 - MARCH 2010

RCCS

Research Center for Computational Science

I 部

目 次

1	巻頭言 計算科学研究センター 奥村 久士	1
2	スーパーコンピュータワークショップについて	2
3	計算機システムの運用および使い方	4
3.1	システムの構成と特徴	4
3.2	キュー構成方針	7
3.3	キュー構成	7
3.4	利用課金	9
3.5	利用点数	9
4	一般報告	11
4.1	ライブラリプログラムの開発・公開	11
4.2	データベース開発状況	13
5	平成 21 年度計算機稼働状況および利用者数	14
5.1	利用申請プロジェクトおよび利用者数	14
5.2	電力使用および計算機稼働状況	14
5.3	計算機利用状況	15
5.4	クラス別 CPU 使用時間	16
5.5	ジョブ処理件数	17
6	資料	18
6.1	計算科学研究センター運営委員	18
6.2	計算科学研究センター職員	19
6.3	利用者数と CPU 時間の推移	20
6.4	建物図	22
6.5	マニュアル一覧	25
7	研究施設の現状と将来計画 (分子研リポート 2009 より転載)	28

1. 巻頭言

計算科学研究センター
奥村久士

自然科学研究機構計算科学研究センターでは、スーパーコンピューターシステムを全国の研究者の方々に共同利用を通じてご利用いただいております。利用者数はここ数年増えており、今年度のグループ数は約 170、利用者数は約 680 名に上りました。我々の超高速かつ大規模な計算環境は分子科学、物性科学、生物科学の研究に活用されており、分子理論・物性理論・生体シミュレーションに基づく多彩な研究が行われています。近年では、実験においても反応解析や反応設計、物性の研究に理論計算は広く利用されるようになりました。この計算科学研究センターレポートには利用者の方々の研究成果が収録されています。

計算科学研究センターでは単に計算環境を提供するだけでなく、若手研究者の育成、研究者間の情報交換や交流にも力を入れています。2009 年 12 月 15～18 日に「第 3 回分子シミュレーションスクール基礎から応用まで」を開催し、分子シミュレーション分野を先導されている先生方に分子シミュレーションの基礎から応用まで講義していただきました。このシミュレーションスクールは毎年参加申し込み受け付け開始後、数日で定員の 100 名を超えてしまうほど好評です。また毎年、計算科学研究センターワークショップを開催しています。今年度は 2010 年 1 月 13～14 日に「大規模並列分子シミュレーションの最前線」をテーマとして開催いたしました。分子シミュレーションおよびその関連領域の最前線でご活躍されておられます先生方をお招きして、理論の新しい展開についてご紹介いただき、将来について展望していただきました。

計算科学研究センターでは、今後も大規模高速計算環境を提供するとともに、理論・計算科学分野の人材育成や研究交流を通じて理論分子科学の発展の一翼を担うことができると考えております。今後とも皆様のあたたかいご指導、ご支援を賜りますようよろしくお願いいたします。

2 スーパーコンピュータワークショップについて

今年度のワークショップでは、「大規模並列分子シミュレーションの最前線」というテーマについて議論することを目的とした。理論分子科学の最前線で活躍されておられる先生方に、理論の新しい展開についてご紹介いただき、将来について展望していただいた。これらの中には、一昨年から設置した超大規模計算のための施設利用S課題による研究も紹介していただいた。また、高度な並列計算を目指した計算手法を開発されておられる先生方に、その取り組みについてご紹介いただいた。さらに、若手の方々に積極的に参加し、研究交流していただけるようにポスター発表を行った。ポスター発表は36件あり、質の高い研究交流がなされた。ワークショップは幅広い分野からの参加があり、参加者は合計108名であった。

スーパーコンピュータワークショップ 10

日 時：2010年1月13日（水）13:30 ～ 14日（木）17:00

会 場：自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター

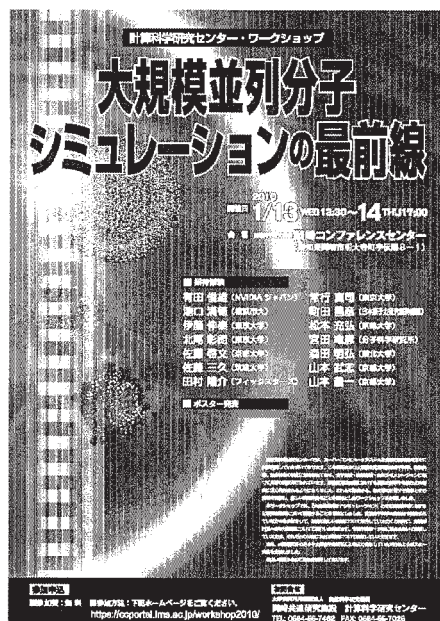
参加者：108名

ポスター発表：36件

テーマ：「大規模並列分子シミュレーションの最前線」

1月13日（水）	
13:30 – 13:40	はじめに 平田文男（計算科学研究センター長）
13:40 – 14:20	池口満徳（横浜市立大学） 「DNA 結合タンパク質の機能ダイナミクス」
14:20 – 15:00	北尾彰朗（東京大学） 「大規模分子動力学によるバイオナノマシンの機能シミュレーション」
15:00 – 15:20	休憩
15:20 – 16:00	佐藤啓文（京都大学） 「溶液の理論化学：水溶液、イオン液体、蛋白質」
16:00 – 16:40	宮田竜彦（分子科学研究所） 「MD/3D-RISM 連成計算法の開発と応用」
16:40 – 17:20	山本武志（京都大学） 「QM/MM 法を用いた化学反応の自由エネルギー計算と反応経路の探索」
17:20 – 18:30	ポスター発表
18:30 – 20:30	懇親会 挨拶 中村宏樹（分子科学研究所長）

1月14日(木)	
9:00 – 9:40	佐藤三久 (筑波大学) 「次世代スパコンに向けた計算機科学と計算科学の連携にむけて - e-サイエンスプロジェクトとナノ拠点での連携から -」
9:40 – 10:20	町田昌彦 (日本原子力研究開発機構) 「行列対角化と密度行列繰りこみ群の超並列化：強相関非平衡量子多体系の 理解へ向けて」
10:20 – 10:40	休憩
10:40 – 11:20	伊藤伸泰 (東京大学) 「計算機シミュレーションによる非平衡状態の研究」
11:20 – 12:00	松本充弘 (京都大学) 「固体熱伝導解析 –フォノン工学のためのD SMC法コードの開発–」
12:00 – 13:30	昼食
13:30 – 14:10	森田明弘 (東北大学) 「界面非線形分光の分子シミュレーション計算手法の開発」
14:10 – 14:50	常行真司 (東京大学) 「波動関数理論にもとづく凝縮系の電子状態計算」
14:50 – 15:30	山本量一 (京都大学) 「ソフトマターのマルチスケールシミュレーション」
15:30 – 15:50	休憩
15:50 – 16:10	有田俊雄 (NVIDIA ジャパン) 「GPU コンピューティングの現在と未来」
16:10 – 16:50	田村陽介 (フィックスターズ) 「CUDA によるプログラム手法と応用事例」
16:50 – 17:00	おわりに 奥村久士 (計算科学研究センター)

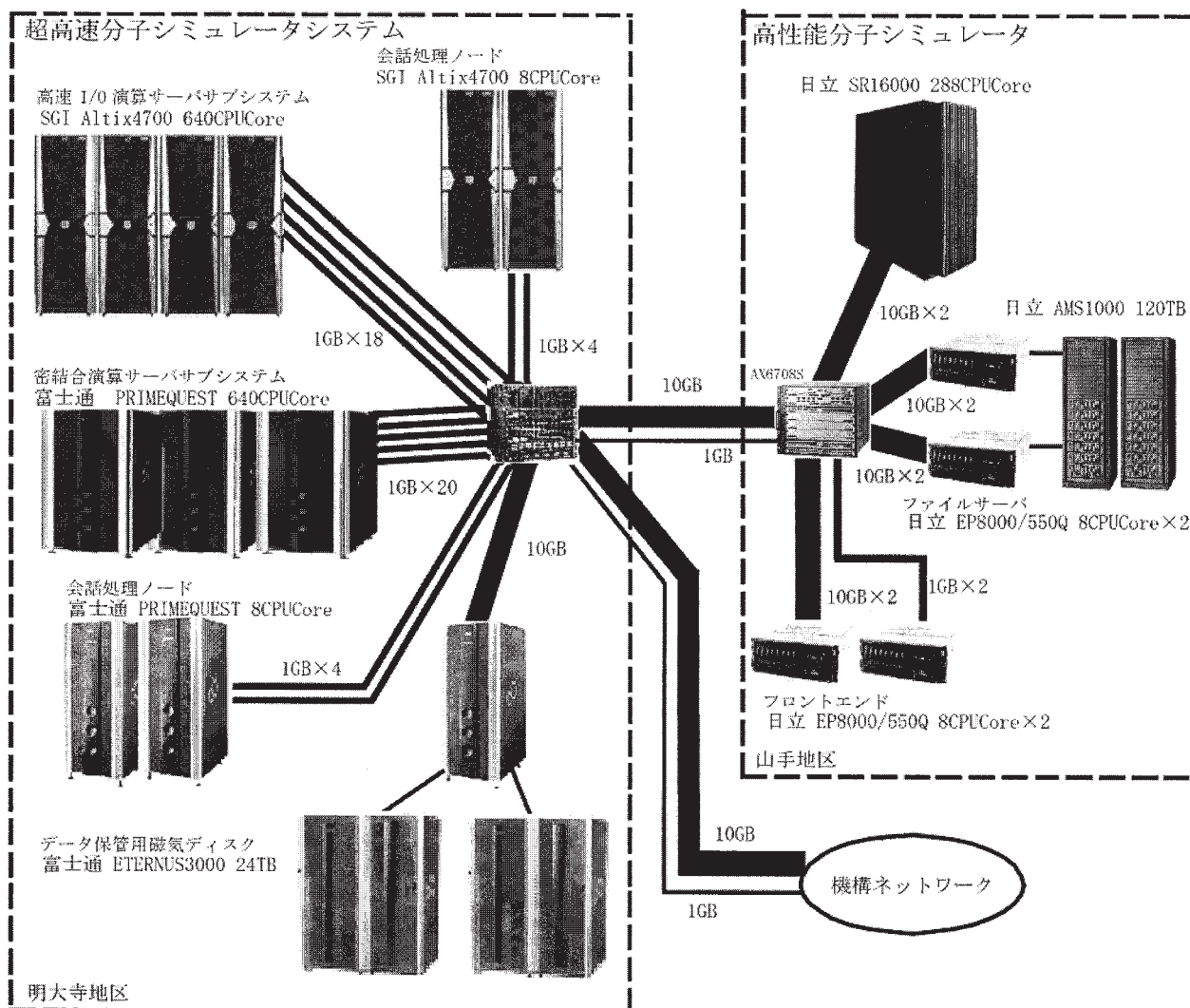


3 計算機システムの運用および使い方

3.1 システムの構成と特徴

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

システム構成図



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

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

◆超高速分子シミュレータシステム

- ・高速 I/O サーバサブシステム(SGI 製 Altix4700)

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

<演算処理装置>

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

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

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

- ・密結合サーバサブシステム(富士通製 PRIMEQUEST)

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

<演算処理装置>

主記憶容量	2.56TB (256GB × 10node)
総理論演算性能	409.6GFLOPS × 10node (6.4GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	640 個 (64 個 × 10node)
OS は、1CPUCore を 1CPU と認識しています。	

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

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

◆高性能分子シミュレータシステム

- ・演算サーバーシステム(日立製作所製 SR16000)

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

<演算処理装置>

主記憶装置	2,304GB (256GB × 9node)
総理論演算性能	601.6GFLOPS × 9node (18.8GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	288 個 (32 個 × 9node)
SMT 機能を使うことにより OS は、1CPUCore を 2CPU (総合計 576 個) と認識しています	

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	23TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	23TB

- ・ファイルサーバシステム(日立製作所製 EP8000/550Q)

2 台構成です。

<演算処理装置>

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

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

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

- ・フロントエンド(日立製作所製 EP8000/550Q)

ccfep1 と ccfep2 の 2 台構成です。

<演算処理装置>

主記憶装置	64GB (32GB × 2 台)
CPU 個数	32 個 (16 個 × 2 台)
OS は、1CPUCore を 2CPU と認識しています。	

3.2 キュー構成方針

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

3.3 キュー構成

キュー構成表中の言葉の意味は下記の通りです。

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

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

(注意)

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

デバッグキュー

キュー名	CPU時間	メモリ	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PHI	5分	1GB/CPU	4から1	1JOB	なし	ccfep2
PHD	5分	1GB/CPU	4から1	1JOB	なし	cchsr

PHI: SR16000 用のプログラム動作確認用キュー（クロスコンパイラ）です。ccfep2 の 6 CPU を割り当てています。同一 CPU に最大 3 本のジョブが割り当てられますので、速度測定のデバッグには向いていません。jobinfo や jstat 系コマンドでは、cchsr ではなく、サーバーに ccfep を指定します。

PHD: SR16000 用のプログラム動作確認用キューです。PHI との違いは、Power6 プロセッサによるネイティブコンパイラを使用して動作確認が行えます（PHI は、Power5 によるクロスコンパイラです）。Power6 のネイティブコンパイラは cchsr にログインして利用することが可能です。cchsr は ccfep1 もしくは ccfep2 よりログイン可能です。

PHD キューを利用する場合、jobinfo や jstat 系コマンドではサーバ名として cchsr を指定するのではなく、phd を指定して下さい。

Altix4700 や PrimeQuest のデバッグは、直接 ccatx や ccprq で行います。

会話処理

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

パラレル利用キュー（施設利用 S、特別利用キュー実行時は運用枠が減少する）

キュー名	CPU時間	メモリ	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PA	72時間	11.5GB/CPU	64から1	64CPU	64CPU	Altix4700 409.6GFLOPS
PB	72時間	3.9GB/CPU	32から1	64CPU	64CPU	PRIMEQUEST 204.8GFLOPS
PH	72時間	3.2GB/CPU	32から1	64CPU	64CPU	SR16000 601.6GFLOPS

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

キュー名	CPU時間	メモリ	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAE	240時間	11.5GB/CPU	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBE	240時間	3.9GB/CPU	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GFLOPS
PHE	240時間	3.2GB/CPU	64から1	128CPU	128CPU	SR16000 1,203.2GFLOPS

施設利用 S 用キュー（Special queue）最優先ジョブ

キュー名	CPU時間	メモリ	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAS	240時間	11.5GB/CPU	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBS	240時間	3.9GB/CPU	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GFLOPS
PHS	240時間	3.2GB/CPU	64から1	128CPU	128CPU	SR16000 1,203.2GFLOPS

3.4 利用課金

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

3.5 利用点数

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

3.5.1 利用点数算出法

Parallel	利用点数 = ジョブ経過時間 × 要求CPU数 × 点数換算係数 ジョブ経過時間：ジョブの終了時間から開始時間を引いた時間 要求CPU数：ジョブが要求したCPU数
----------	---

利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出されます。

$$P = Patxp + Pprqp + Phsrp$$

Patxp：Altix4700 のシリアルジョブキューで利用した点数

Pprqp：PRIMEQUEST のパラレルジョブキューで利用した点数

Phsrp：SR16000 のパラレルジョブキューで利用した点数

3.5.2 点数換算係数一覧

	点数換算係数	CPU1 時間当たりの消費点数 (3600×点数換算係数)
Altix4700(P)	0.0120	43.20
PRIMEQUEST(P)	0.0060	21.60
SR16000(P)	0.0120	43.20

(P): Parallel

3.5.3 キュー別コストパフォーマンス一覧

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

(注意)

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

パラレルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	演算性能	マシン名	備考
PA, PAE, PAS	6.75	345.6 点	0.864 時間	0.0120	51.2	Altix4700	8CPU
PB, PBE, PBS	3.38	172.8 点	0.432 時間	0.0060	51.2	PRIMEQUEST	8CPU
PH, PHE, PHS	4.60	345.6 点	0.864 時間	0.0120	75.2	SR16000	8CPU

4 一般報告

4.1 ライブラリプログラムの開発・公開

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

平成 20 年度のライブラリプログラム開発の申請件数は 2 件でした。

平成 20 年度末のライブラリプログラム一覧は下記の通りです。

名前	内容				
AMBER	A package of molecular simulation programs.				
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system.				
Gaussian	Ab initio molecular orbital calculations.				
GROMACS	Fast, Free and Flexible MD				
Molcas	A quantum chemistry software.				
Molpro	A complete system of ab initio programs.				
NAMD	A scalable molecular dynamics program.				
TURBOMOLE	One of the fastest programs for standard quantum chemical applications.				
GaussView	A viewer for Gaussin 09/03.				
Molden	A visualization program of molecular and structure.				
パッケージプログラム名	バージョン	リビジョン	ccatx	ccprq	cchsr
Amber	10	bugfix 24	—	○ (2009/8/24)	—
Amber	10	bugfix 11	◎ (2008/12/4)	◎ (2008/12/3)	—
Amber	9	bugfix 41	—	—	◎ (2008/3/14)
Amber	9	bugfix 31	—	◎ (2007/2/16)	—
Amber	9	bugfix 20	◎ (2006/10/26)	—	—
Amber	8	bugfix 61	◎ (2006/7/1)	◎ (2006/7/1)	—
GAMESS	2009	Jan12	◎ (2009/2/5)	◎ (2009/4/8)	◎ (2009/3/30)
GAMESS	2008	Apr11	◎ (2008/7/8)	◎ (2008/7/8)	◎ (2008/7/28)
GAMESS	2007	Mar24	◎ (2008/2/27)	◎ (2008/3/12)	◎ (2008/3/12)
GAMESS	2006	Feb22	◎ (2006/7/24)	—	—
GAMESS	2005	Jun27	—	◎ (2006/6/30)	—
Gaussian	09	A.02	○ (2009/10/28)	○ (2009/10/30)	○ (2009/10/28)
Gaussian	09	A.01	◎ (2009/6/15)	◎ (2009/6/15)	◎ (2009/6/16)
Gaussian	03	E.01	◎ (2008/2/5)	◎ (2008/3/12)	◎ (2008/3/12)
Gaussian	03	D.01	○ (2006/7/1)	○ (2006/7/1)	○ (2008/3/12)
GROMACS	4.0.5		○ (2009/8/27)	○ (2009/11/17)	—
GROMACS	3.3.3		◎ (2008/7/30)	◎ (2008/11/11)	◎ (2008/8/4)
Molcas	7.4		○ (2009/10/29)	○ (2009/11/25)	—
Molcas	7.2		◎ (2008/12/5)	◎ (2009/1/15)	—
Molcas	7.0	sp1	○ (2008/2/25)	—	—
Molcas	6.4	sp1	○ (2006/10/16)	—	◎ (2008/3/3)
Molpro	2009.1	19	—	○ (2009/11/16)	—
Molpro	2009.1	14	○ (2009/10/26)	—	—

パッケージプログラム名	バージョン	リビジョン	ccatx	ccprq	cchsr
Molpro	2008.1	35	◎ (2009/4/7)	—	—
Molpro	2008.1	23	○ (2009/2/3)	—	—
Molpro	2008.1	13	—	◎ (2008/11/18)	—
Molpro	2006.1	158	—	—	◎ (2008/5/22)
Molpro	2006.1	149	○ (2008/4/25)	—	—
Molpro	2006.1	137	—	○ (2008/1/15)	—
Molpro	2006.1		—	○ (2007/2/16)	—
NAMD	2.6		◎ (2008/4/30)	◎ (2010/1/12)	◎ (2008/5/13)
TURBOMOLE	6.1		○ (2009/11/30)	○ (2009/11/30)	—
TURBOMOLE	6.0.2		○ (2009/6/24)	—	—
TURBOMOLE	5.10		◎ (2008/2/18)	◎ (2008/4/8)	—
TURBOMOLE	5.9.1		○ (2007/6/1)	—	—
TURBOMOLE	5.9		○ (2007/1/25)	—	—
VASP			▼	▼	▼

パッケージプログラム名	バージョン	リビジョン	ccfep1
GaussView	5.0.8		○ (2009/10/22)
GaussView	4.1		◎ (2008/2/18)
Molden	4.6		◎ (2008/2/20)

◎: インストール済み。g03 のような別名が設定されている。

○: インストール済み。g03e01 のように指定する必要がある。

▼: 入手不可

4.2 データベース開発状況

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

(1) QCLDB（量子化学文献データベース）

（開発代表者）細矢治夫

総件数： 105,170 件

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

平成21年度に新規登録されたデータは、2,930件です。

(2) FCDB（力の定数に関するデータベース）

（開発代表者）田隅三生

総件数： 2,394 件

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

5 平成21年度 計算機稼働状況および利用者数

5.1 利用申請プロジェクトおよび利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時 間			点 数	
				申 請	許 可	実 績	許 可	実 績
分子科学	施設利用	147	620	1,158,895	1,150,991	804,473	460,396,400	321,789,225
	協力研究	4	9	4,000	4,000	835	1,600,000	334,000
	所内	16	47	266,000	253,000	207,579	101,200,000	83,031,507
基礎生物学	施設利用	3	6	4,000	3,990	2,140	1,596,000	855,915
	所内	1	2	1,000	1,000	0	400,000	0
合 計		171	684	1,433,895	1,412,981	1,015,027	565,192,400	406,010,647

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

5.2 電力使用および計算機稼働状況

年月	電力量 (Kwh)	システム稼働時間					
	B,E地区合計	Altix4700	*	PRIMQUEST	*	SR16000	*
平成21年4月	352,230	556	85	662	100	527	81
5月	381,610	742	100	733	100	743	100
6月	382,630	702	99	709	100	708	100
7月	408,814	723	98	732	100	721	98
8月	417,478	725	99	727	99	744	100
9月	388,453	645	95	711	100	710	100
10月	365,003	702	96	708	97	724	100
11月	348,121	682	100	685	100	686	100
12月	362,229	731	100	735	100	739	100
平成22年1月	362,542	727	99	735	100	744	100
2月	332,579	659	99	664	100	664	100
3月	371,318	726	99	736	100	744	100
合 計	4,473,007	8,319	97	8,536	100	8,454	98

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

5.3 計算機利用状況

5.3.1 CPU使用時間

年月	CPU使用時間					
マシン名	Altix4700	*	PRIMQUEST	*	SR16000	*
平成21年4月	264,325	74	410,730	97	239,191	81
5月	400,398	84	393,546	84	315,745	76
6月	283,497	63	378,636	83	345,878	87
7月	346,552	75	379,845	81	240,717	60
8月	363,873	78	355,335	76	378,889	91
9月	264,776	64	314,156	69	288,639	73
10月	348,868	78	342,139	75	271,259	67
11月	317,116	73	371,831	85	255,034	66
12月	356,529	76	375,263	80	331,571	80
平成22年1月	322,464	69	385,656	82	318,128	76
2月	323,440	77	360,932	85	332,001	89
3月	326,064	70	323,992	69	327,202	79
合 計	3,917,902	74	4,392,061	80	3,644,254	77

※ CPU時間の単位は時です。

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

5.3.2 バッチジョブ処理件数

年月	バッチジョブ処理件数			
マシン名	Altix4700	PRIMQUEST	SR16000	合 計
平成21年4月	3,638	7,814	2,818	14,270
5月	3,762	4,800	3,174	11,736
6月	3,740	2,992	2,195	8,927
7月	5,509	4,925	1,634	12,068
8月	3,752	6,873	1,437	12,062
9月	2,143	5,555	1,444	9,142
10月	2,796	12,856	2,393	18,045
11月	2,716	4,550	2,182	9,448
12月	4,647	7,197	1,956	13,800
平成22年1月	4,612	4,124	1,652	10,388
2月	5,906	9,899	2,195	18,000
3月	4,306	4,717	2,268	11,291
合 計	47,527	76,302	25,348	149,177

5.4 クラス別CPU使用時間

Altix4700	PA	PAE	PAS	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	117974:29:08	57967:40:58	88383:01:33	264325:11:39	0:00:00	264325:11:39
5月	139648:27:41	141289:38:47	119459:31:50	400397:38:18	0:00:00	400397:38:18
6月	87868:15:05	111927:37:51	83701:08:40	283497:01:36	0:00:00	283497:01:36
7月	108010:40:45	115935:54:40	122605:13:27	346551:48:52	0:00:00	346551:48:52
8月	158492:06:32	74455:03:51	130925:28:49	363872:39:12	0:00:00	363872:39:12
9月	121151:48:00	61867:39:54	81756:41:04	264776:08:58	0:00:00	264776:08:58
10月	129719:10:26	147053:54:44	72095:07:41	348868:12:51	0:00:00	348868:12:51
11月	144717:49:09	81648:48:44	90749:19:24	317115:57:17	0:00:00	317115:57:17
12月	218680:09:36	69317:16:34	68531:08:33	356528:34:43	0:00:00	356528:34:43
平成22年1月	158014:59:48	124118:15:22	40330:44:06	322463:59:16	0:00:00	322463:59:16
2月	114356:43:43	127336:04:03	81746:46:13	323439:33:59	0:00:00	323439:33:59
3月	127542:59:58	119100:55:34	79420:28:02	326064:23:34	0:00:00	326064:23:34
合 計	1626177:39:51	1232018:51:02	1059704:39:22	3917901:10:15	0:00:00	3917901:10:15

PRIMQUEST	PB	PBE	PBS	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	172845:25:23	61564:44:57	176319:20:21	410729:30:41	0:00:00	410729:30:41
5月	102312:00:53	192180:33:36	99053:04:09	393545:38:38	0:00:00	393545:38:38
6月	102326:53:12	213860:06:59	62449:19:10	378636:19:21	0:00:00	378636:19:21
7月	142698:49:15	175936:36:44	61209:28:01	379844:54:00	0:00:00	379844:54:00
8月	141784:34:22	129644:42:15	83905:15:46	355334:32:23	0:00:00	355334:32:23
9月	114708:30:22	142822:24:58	56625:18:06	314156:13:26	0:00:00	314156:13:26
10月	131405:43:43	149247:12:04	61486:20:30	342139:16:17	0:00:00	342139:16:17
11月	148018:47:17	112973:30:41	110838:39:06	371830:57:04	0:00:00	371830:57:04
12月	133885:53:07	128577:53:38	112799:31:38	375263:18:23	0:00:00	375263:18:23
平成22年1月	96736:08:51	185462:52:57	103456:29:49	385655:31:37	0:00:00	385655:31:37
2月	124612:42:13	185298:28:40	51020:23:25	360931:34:18	0:00:00	360931:34:18
3月	113206:08:03	194988:49:24	15797:26:53	323992:24:20	0:00:00	323992:24:20
合 計	1524541:36:41	1872557:56:53	994960:36:54	4392060:10:28	0:00:00	4392060:10:28

SR16000	PH	PHE	PHS	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	128636:31:54	68732:15:32	41820:14:16	239190:50:33	0:00:00	239190:50:33
5月	163622:32:58	77564:30:40	74557:45:32	315744:51:22	0:00:00	315744:51:22
6月	196063:45:40	66324:08:32	83489:53:42	345878:02:01	0:00:00	345878:02:01
7月	168270:11:02	27839:18:00	44607:16:14	240716:49:27	0:00:00	240716:49:27
8月	235743:53:34	50944:32:12	92200:03:20	378888:33:50	0:00:00	378888:33:50
9月	163049:52:34	45312:49:40	80276:00:16	288638:42:30	0:00:00	288638:42:30
10月	194453:40:12	71871:10:24	4934:21:52	271259:12:28	0:00:00	271259:12:28
11月	175940:16:32	79084:57:40	8:35:28	255033:49:40	0:00:00	255033:49:40
12月	213703:36:26	43060:40:56	74806:21:36	331570:38:58	0:00:00	331570:38:58
平成22年1月	163554:56:36	61163:32:08	93409:45:52	318128:14:36	0:00:00	318128:14:36
2月	173722:26:08	82206:57:36	76071:36:00	332000:59:44	0:00:00	332000:59:44
3月	190824:55:34	123499:02:20	12878:15:46	327202:19:54	0:00:00	327202:19:54
合 計	2167586:39:10	797603:55:40	679060:09:54	3644253:05:03	0:00:00	3644253:05:03

5.5 ジョブ処理件数

Altix4700	PA	PAE	PAS	PAX1	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	2,465	606	567	0	3,638	0	3,638
5月	1,560	761	1,441	0	3,762	0	3,762
6月	1,833	982	925	0	3,740	0	3,740
7月	2,995	1,191	1,323	0	5,509	0	5,509
8月	2,025	767	960	0	3,752	0	3,752
9月	1,275	252	616	0	2,143	0	2,143
10月	1,828	639	329	0	2,796	0	2,796
11月	1,916	494	306	0	2,716	0	2,716
12月	3,563	768	316	0	4,647	0	4,647
平成22年1月	2,908	598	1,106	0	4,612	0	4,612
2月	3,250	936	1,720	0	5,906	0	5,906
3月	2,254	930	1,122	0	4,306	0	4,306
合 計	27,872	8,924	10,731	0	47,527	0	47,527

PRIMQUEST	PB	PBE	PBS	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	4,635	2,863	316	7,814	0	7,814
5月	1,912	557	2,331	4,800	0	4,800
6月	1,115	895	982	2,992	0	2,992
7月	1,929	1,215	1,781	4,925	0	4,925
8月	4,270	817	1,786	6,873	0	6,873
9月	1,906	625	3,024	5,555	0	5,555
10月	9,526	2,193	1,137	12,856	0	12,856
11月	3,366	444	740	4,550	0	4,550
12月	4,817	788	1,592	7,197	0	7,197
平成22年1月	3,116	584	424	4,124	0	4,124
2月	9,331	277	291	9,899	0	9,899
3月	4,019	638	60	4,717	0	4,717
合 計	49,942	11,896	14,464	76,302	0	76,302

SR16000	PH	PHE	PHS	PHI	Queue合計	ETC	総合計
平成21年4月	2,422	257	111	28	2,818	0	2,818
5月	2,874	277	20	3	3,174	0	3,174
6月	2,009	147	22	17	2,195	0	2,195
7月	1,505	104	21	4	1,634	0	1,634
8月	1,243	174	19	1	1,437	0	1,437
9月	1,356	32	56	0	1,444	0	1,444
10月	2,094	294	4	1	2,393	0	2,393
11月	1,914	264	4	0	2,182	0	2,182
12月	1,795	130	28	3	1,956	0	1,956
平成22年1月	1,575	48	29	0	1,652	0	1,652
2月	1,996	90	109	0	2,195	0	2,195
3月	1,927	258	76	0	2,268	0	2,268
合 計	22,710	2,075	499	57	25,348	0	25,348

6 資料

6.1 計算科学研究センター運営委員

武次 徹也	北海道大学 理学研究院科学部門	教授
木寺 詔紀	横浜市立大学 大学院国際総合研究科	教授
押山 淳	東京大学 大学院工学系研究科	教授
松本 充弘	京都大学 大学院工学研究科	准教授
中井 謙太	東京大学 医科学研究所付属ヒトゲノム解析センター	教授
平田 文男	計算科学研究センター長 理論・計算分子科学研究領域 理論分子科学第二研究部門	教授
斉藤 真司	計算科学研究センター 理論・計算分子科学研究領域 計算分子科学研究部門	教授
江原 正博	計算科学研究センター 理論・計算分子科学研究領域 計算分子科学研究部門	教授
奥村 久士	計算科学研究センター 理論・計算分子科学研究領域 計算分子科学研究部門	准教授
永瀬 茂	分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域 分子基礎理論第一研究部門	教授
信定 克幸	分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域 分子基礎理論第一研究部門	准教授
長谷部 光泰	基礎生物学研究所 進化多様性生物学領域 生物進化研究部門	教授
望月 敦史	基礎生物学研究所 理論生物学領域 理論生物学研究部門	教授
永山 國昭	統合バイオサイエンスセンター 戦略的方法論研究領域 ナノ形態生理研究部門	教授
久保 義弘	生理学研究所 分子生理研究系 神経機能素子研究部門	教授

6.2 計算科学研究センター職員

平田 文男	センター長
斉藤 真司	教授
江原 正博	教授
奥村 久士	准教授
石田 干城	助教
金 鋼	助教
福田 良一	助教
大野 人侍	助教
内山 郁夫	助教
片岡 正典	助教
水谷 文保	技術職員（班長）
内藤 茂樹	技術職員（主任）
手島 史綱	技術職員（主任）
岩橋 健輔	技術職員
澤 昌孝	技術職員
松尾 純一	技術職員
長屋 貴量	技術職員
石原 麻由美	事務支援員
戸谷 明子	事務支援員

6.3 利用者数とCPU時間の推移

	53年度	54年度	55年度	56年度	57年度	58年度	59年度	60年度	61年度
計算機システム	M-180 2台	M-180 2台	M-200H M-180	M-200H M-180 疎結合	M-200H 2台 疎結合	同 5 7 年度	同 5 7 年度	(～11月) 同 5 7 年度 (1月～) M-680H S-810/10	M-680H S-8210/10 疎結合
運 転 方 式	3 カ月 有人	9 月から無人	200H 無人 180 有人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	63	176	192	183	198	199	207	226	234
利 用 者 数									
機 構 内 ^a	48	70	69	91	94	102	110	130	141
機 構 外	107	254	325	330	375	426	446	464	496
合 計	155	334	394	421	469	528	556	594	637
稼 働 時 間 (時間)	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	6,170	6316	6016	6368
CPU時間利用申請 (時間)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b
申 請	929	4,666	11,033	10,230	11,938	13,053	14799	15536	33,832/8,458*
許 可	816	3,171	7,427	8,306	10,141	10,091	10768	12080	28,184/7,046*
総使用CPU時間 ^c (時間)	509	2,405	5,405	6,320	8,205	8,489	8508	12770	20,092/5,023e*
ジョブ処理件数 ^c	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	236,519	226727	274431	289915
ライブラリプログラム 新規登録数	0	20	43	20	699	10	118	160	39
データベース新規登録数	0	2	0	0	3	3	0	1	0
センター使用論文数 ^d	0	24	93	118	190	185	202	206	237

	62年度	63年度	平成元年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度
計算機システム	M-680H (～1月) S-810/10 (2月～) S-820/80 疎結合	M-680H S-820/80 疎結合	同 6 3 年度	同 6 3 年度	同 6 3 年度	同 6 3 年度	M-680H S-820/80(～12月) SX-3/34R(1月～)	M-680H(～11月) SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	213	231	239	256	272	271	225	222	210
利 用 者 数									
機 構 内 ^a	143	137	146	140	158	143	127	139	129
機 構 外	520	515	544	593	623	661	589	601	597
合 計	663	652	690	733	781	804	716	740	726
稼 働 時 間 (時間)	6,444	6,091	5,694	6,768	6,749	7,156	M-680H 6,689 SX- 2,101	M-680H系 5,722 SX-3/34R 8,506 HSP 2,133 SP2 2,022	SX- 8,352 HSP 8,293 SP2 8,333
CPU時間利用申請 (時間)	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(M-680H基準) ^b	(HSP基準) ^b
申 請	9,880	12,439	14,694	16,622	20,606	21,153	18,311	21,781	40,358
許 可	7,978	10,418	12,347	14,626	17,846	19,110	16027	19,393	37,446
総使用CPU時間 ^c (時間)	6,624	7,872	8,300	11,975	11,874	12,491	16,306	24,781	156,076
ジョブ処理件数 ^c	278,956	278,104	253,418	2,955,038	346,987	297,638	227,650	107,194	84,102
ライブラリプログラム 新規登録数	4	7	3	0	0	0	10	10	7
データベース新規登録数	1	0	0	0	0	0	1	1	1
センター使用論文数 ^d	223	211	218	248	229	282	267	306	275

a: 機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。

b: 申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。

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

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

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

*: 下段はM-680H基準

	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度
計算機システム	SX-3/34R HSP SP2 HPC(9月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201(11月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201 Origin2000(10月～) SX-5(3月～)	SX-3/34R (12月まで) SX-5 SP2 HPC SR2201 Origin2000	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	201	188	174	166	156	148	144
利 用 者 数							
機 構 内 ^a	139	126	138	125	101	100	104
機 構 外	574	609	566	539	534	504	479
合 計	713	735	704	664	635	604	583
稼働時間 (時間)	SX-3/34R 8,425 HSP 8,431 SP2 8,336 HPC(9月～) 4,872	SX-3/34R 8,494 HSP 8,513 SP2 8,515 HPC 8,501 SR2201 (11月～) 3,561	SX3-3/34R 8,579 SX5 8,587 SP2 8,574 HPC 8,590 SR2201 8,694 Origin2000 3,570	SX3-3/34R 6,365 SX5 8,301 SP2 8,375 HPC 8,363 SR2201 8,381 Origin2000 8,380	VPP5000 8,234 SGI系 8,319 SX5 8,496 SP2 8,492 HPC 8,490	VPP5000 8,492 SGI系 8,422 SX5 8,558 SP2 8,555 HPC 8,555	VPP5000 8,506 SGI系 8,324 SX5 8,391 SP2 7,118 HPC 8,386
CPU時間利用申請 (時間)	(HSP基準) ^b	(HSP基準) ^b	(HSP基準) ^b	(SP2 Thin基準) ^b	(SP2 Thin基準) ^b	(SP2 Thin基準) ^b	(SP2 Thin基準) ^b
申 請	58,425	73,910	76,804	97,788	249,405	251,785	237,872
許 可	51,499	58,650	67,159	79,964	209,393	234,866	229,401
総使用CPU時間 ^c (時間)	207,790	262,365	273,575	239,671	619,294	678,128	2,030,643
ジョブ処理件数 ^c	70,308	51,738	45,173	40,697	58,685	70,680	55,522
ライブラリプログラム 新規登録数	15	3	13	14	18	4	15
データベース新規登録数	0	0	0	0	0	0	0
センター使用論文数 ^d	279	331	347	347	391	302	302

	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	平成21年度
計算機システム	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000(5月まで) SGI2800,Origin3800 (5月まで) Altix4700(7月から) PRIMEQUEST(7月から) SX-7 TX-7	Altix4700 PRIMEQUEST SX-7(1月まで) TX-7(1月まで) SR16000(3月から)	Altix4700 PRIMEQUEST SR16000	Altix4700 PRIMEQUEST SR16000
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	119	154	132	141	145	152	171
利 用 者 数							
機 構 内 ^a	89	83	30	40	44	59	49
機 構 外	449	516	480	533	551	589	635
合 計	538	599	510	573	595	648	684
稼働時間 (時間)	VPP5000 8,553 SGI系 8,545 SX-7 8,524 TX-7 8,525	VPP5000 8,502 SGI系 8,496 SX-7 8,451 TX-7 8,489	VPP5000 8,462 SGI系 8,492 SX-7 8,492 TX-7 8,501	VPP5000 1,402 SGI系 1,400 Altix4700 6,196 PRIMEQUEST 6,336 SX-7 8,399 TX-7 8,398	Altix4700 8,245 PRIMEQUEST 8,304 SX-7 7,098 TX-7 7,088	Altix4700 8,087 PRIMEQUEST 8,486 SR16000 8,261	Altix4700 8,319 PRIMEQUEST 8,536 SR16000 8,454
CPU時間利用申請 (時間)	(TX-7基準) ^b	(TX-7基準) ^b	(TX-7基準) ^b	(TX-7基準) ^b	(TX-7基準) ^b	(SR16000基準) ^b	(SR16000基準) ^b
申 請	278,177	341,788	414,643	702,270	1,005,486	1,224,945	1,433,895
許 可	277,697	321,796	368,136	653,468	918,737	1,199,620	1,412,981
総使用CPU時間 ^c (時間)	1,785,877	1,762,818	1,992,205	4,384,464	6,307,008	12,579,635	11,954,215
ジョブ処理件数 ^c	58,784	28,968	19,896	78,130	140,250	149,342	149,177
ライブラリプログラム 新規登録数	5	4	4	21	18	22	20
データベース新規登録数	0	0	0	0	0	0	0
センター使用論文数 ^d	281	284	205	214	188	186	196

a:機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。

b:申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。

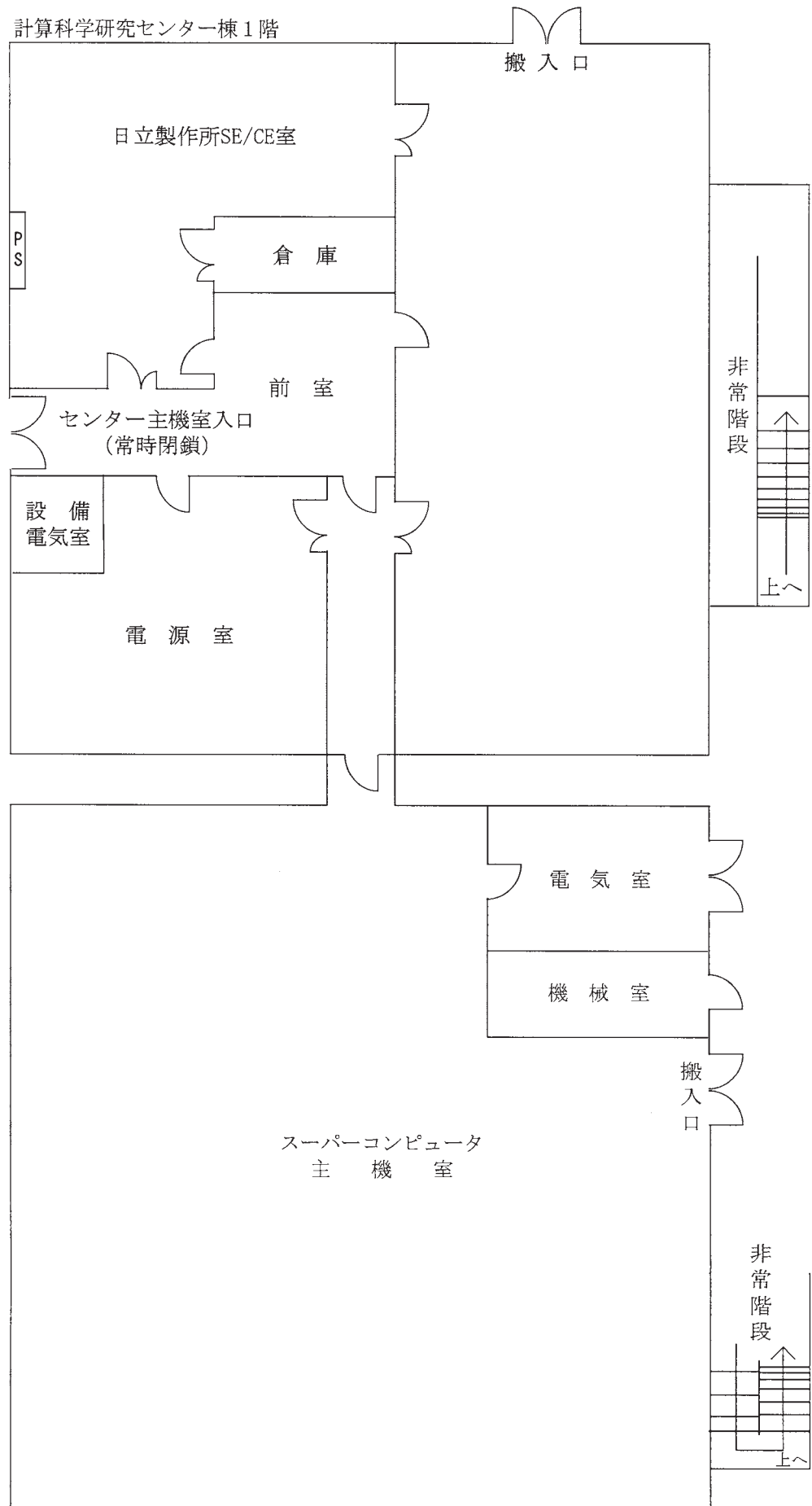
c:CPU時間、件数ともライブラリ開発、センター業務使用分などすべてを含みます。

d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたものです。

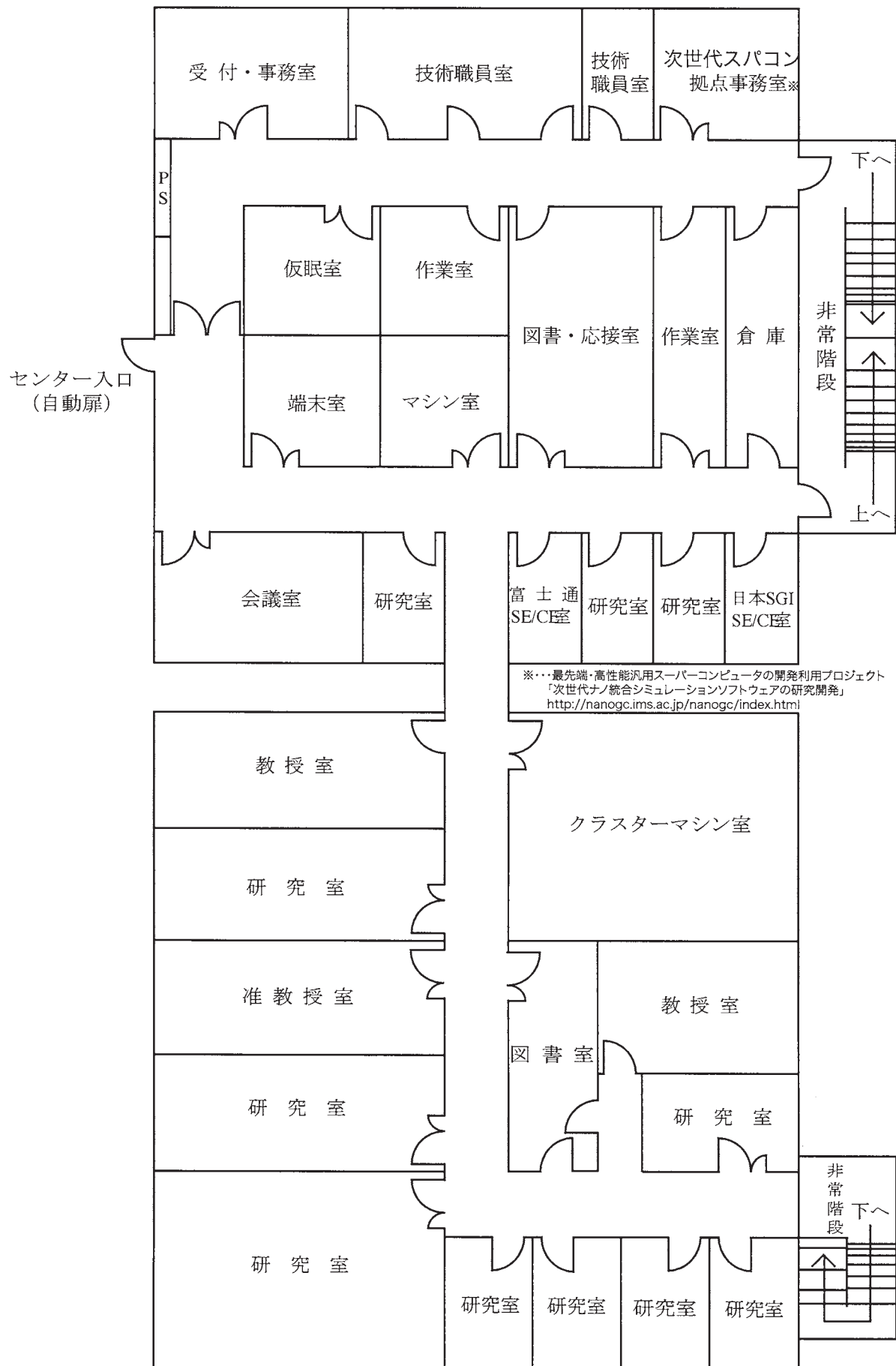
e:S-810、S-820、SX-3、SX-5、SX-7、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和です。

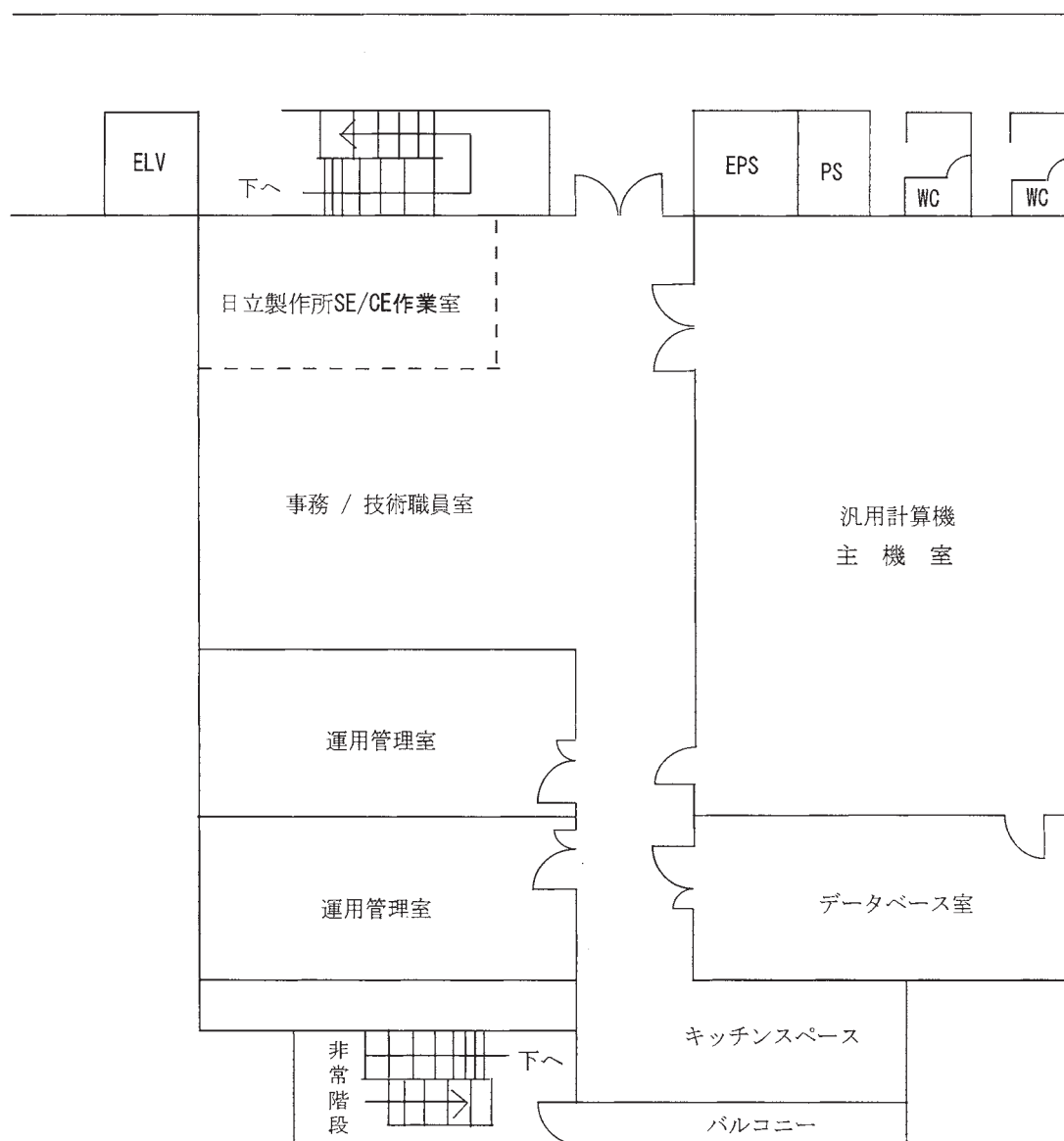
6.4 建物図

明大寺地区 計算科学研究センター棟1階



2階





6.5 マニュアル一覧

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

6.5.1 SR16000 用マニュアル（日本語版）

下記のマニュアルは、電子マニュアル（PDF）と冊子の両方提供されています。

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

6.5.2 SR16000 用マニュアル（英語版）

下記のマニュアルは、電子マニュアル（PDF）と冊子の両方提供されています。

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

(10)数値計算副プログラム MSL2 操作

(11)数値計算副プログラム MSL2 MATRIX/MPP

6.5.3 Altix4700 用マニュアル（日本語版、英語版）

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

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

6.5.4 PRIMEQUEST 用マニュアル（日本語版）

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

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

6.5.5 PRIMEQUEST 用マニュアル（英語版）

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

- (1) Fortran User's Guide
- (2) Fortran Language Reference
- (3) Fortran Compiler Message
- (4) Fortran Runtime Message
- (5) C User's Guide
- (6) C-SSL II Online Documents
- (7) C-SSL II Thread-Parallel Capabilities Online Documents
- (8) MPI User's Guide
- (9) BLAS LAPACK ScaLAPACK Online Documents
- (10) SSL II Online Documents
- (11) SSL II Thread-Parallel Capabilities Online Documents
- (12) Debugger User's Guide
- (13) Profiler User's Guide

6.5.6 マニュアルの購入と問い合わせ先

SR16000 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒450-6021 名古屋市中村区名駅一丁目1番4号
JR セントラルタワーズビル オフィース棟 21 階
株式会社 日立製作所 中部支社
担 当 : 村松
電 話 : 052-388-3713
F A X : 052-388-3722

PRIMEQUEST 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒460-8585 名古屋市中区錦一丁目10番1号
富士通株式会社 東海営業本部 公共営業部
担 当 : 岡本、赤木
電 話 : 052-239-1110
F A X : 052-239-1154

Altix4700 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒530-6127 大阪府大阪市北区中之島3-3-23 中之島ダイビル27階
日本 SGI 株式会社 西日本支社
担 当 : 近藤
電 話 : 06-6479-3918
F A X : 06-6479-3919

7 研究施設の現状と将来計画（分子研リポート 2009 より転載）

8-6 計算科学研究センター

計算科学研究センターにおいては、2000年度における計算科学研究センター化にともない、従来の共同利用に加えて、理論、方法論の開発等の研究以外にも、研究の場の提供、ネットワーク業務の支援、人材育成等の新たな業務に取り組んできているところであるが、2009年度においても、次世代スーパーコンピュータプロジェクト支援、分子・物質シミュレーション中核拠点形成、ネットワーク管理室支援等をはじめとした様々な活動を展開してきている。上記プロジェクトについてはそれぞれの項に詳しく、ここでは共同利用に関する活動を中心に、特に設備の運用とセンターの将来構想の検討の必要性について述べる。

2010年2月現在の共同利用サービスを行っている計算機システムの概要を図と表に示す。本システムは、超高速分子シミュレータと高性能分子シミュレータから構成されている。前者は2006年7月に導入し明大寺地区に設置され、後者は2008年2月に更新されて山手地区に設置されている。「超高速分子シミュレータ」、「高性能分子シミュレータ」は、いずれも量子化学、分子シミュレーション、固体電子論、反応動力学などの共同利用の多様な計算要求に応えるための汎用性があるばかりでなく、ユーザーサイドのPCクラスタでは不可能な大規模計算を実行できる性能を有する。

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

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

一方、2008年3月に導入された「高性能分子シミュレータ」は、演算サーバ、ファイルサーバ、フロントエンドサーバおよびネットワーク装置から構成される。演算サーバは、日立製作所製のSR16000であり、1 CPUコアあたり18.8 Gflopsの演算性能を持ち、1ノードが32 CPUコアと256 GByteメモリを有する共有メモリ型スカラ計算機である。理論総演算性能は5.4 Tflops、総メモリ容量は2.3 TByteであり、一時作業領域として23 TByteのディスクを装備している。本演算サーバは、浮動小数演算量が多い分子科学計算はもちろんのこと、高クロック周波数CPUの強みを生かし、従来性能が出しにくかった整数演算や論理演算を多用するプログラムも性能を発揮することが期待される。ファイルサーバは、共同利用システム全体のホームディレクトリ等のサービスを行い、128 TByteのディスクを装備している。またバックアップ領域として60 TByteのディスクも装備している。

さらに、2011年7月以降に「超高速分子シミュレータ」を更新するために、2010年1月に仕様策定委員会を設置し、導入に向けた手続きを開始した。

共同利用に関しては、2009年度も171の研究グループにより、総数683名にもおよぶ利用者がこれらのシステムを日常的に利用しているが、システムの運用にあたり、世界をリードする計算科学研究を本センターから発信していくことができるよう、特に大規模ユーザのために施設利用Sを設定している。これに従い、審査により、2009年度は5件の利用グループに本システムを優先的に使用していただき、従来の共同利用の枠を超えた超大規模計算の環境

を提供している。また、近年、共同利用における利用者の数が増加傾向にある。このことは、計算科学研究センターが分子科学分野や物性科学分野において、極めて重要な役割を担っており、特色のある計算機資源とソフトウェアを提供していることを示している。

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

この中で、昨年度は計算科学研究センターワークショップとして、分子科学、物性科学、計算機科学の分野の研究者が集まり、「大規模並列分子シミュレーションの最前線」をテーマとしたワークショップを開催した。また、次世代スーパーコンピュータについては、センターユーザーをはじめとした理論・計算分子科学研究コミュニティの主だった先生方により委員会が組織され、計算科学研究センターの位置づけ、果たすべき役割等について検討がなされた。その中で計算科学研究センターに期待されている重要なアクティビティの大筋は以下の通りである。

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

平成 21 年度 システム構成

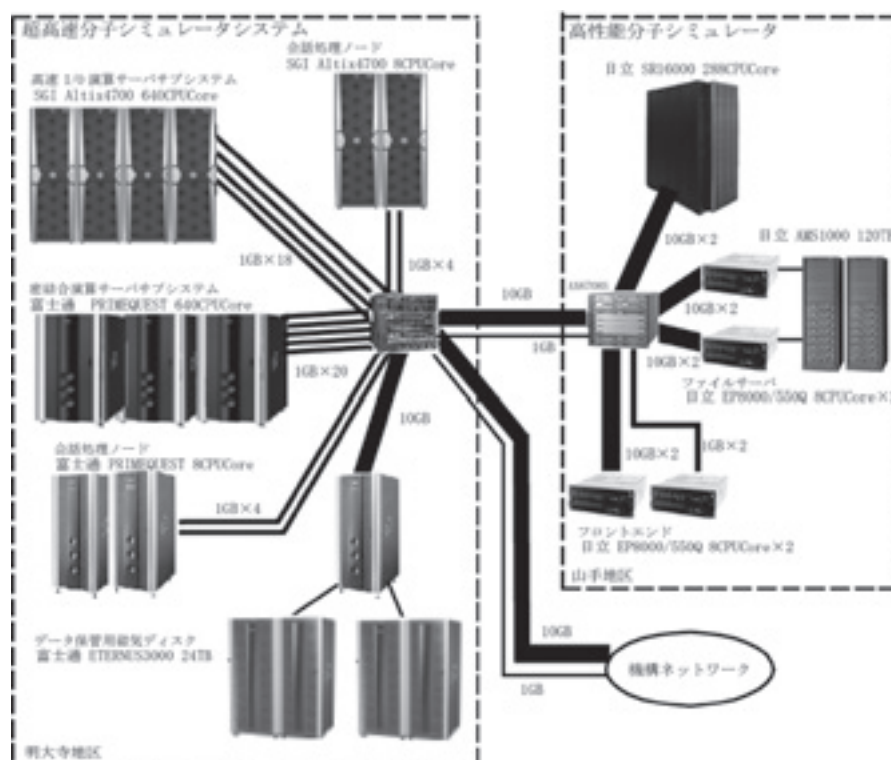
高性能分子シミュレータシステム

演算サーバシステム	
	型番：HITACHI SR16000 モデル
	OS：AIX
	CPUCore 数：288 (32CPUCore × 9 ノード)
	総理論性能：5.4TFLOPS
	総メモリ容量：2.3TB (256GB × 9 ノード)
	ディスク容量：23TB (/work)
ファイルサーバシステム	
	型番：HITACHI EP8000/550Q (2 ノード)
	OS：AIX
	総メモリ容量：64GB (32GB × 2 ノード)
	ディスク容量：120TB (/home (37.4TB), /week (20.0TB), /save (37.4TB))
	60TB (バックアップ用)
フロントエンドサーバ	
	型番：HITACHI EP8000/550Q (2 ノード)
	OS：AIX
	総メモリ容量：64GB (32GB × 2 ノード)
高速ネットワーク装置	
	型番：Alaxala AX6708S

超高速分子シミュレータシステム

蜜結合演算サーバサブシステム	
	型番：富士通 PRIMEQUEST
	OS：Linux
	CPUCore 数：640 (64CPUCore × 10 ノード)
	総理論性能：4.096TFLOPS (409.6GFLOPS × 10 ノード)
	総メモリ容量：2.56TB (256GB × 10 ノード)
	ディスク容量：800GB × 10 ノード (/work)
	: 8TB (/week)
高速 I/O サーバサブシステム	
	型番：SGI Altix4700
	OS：Linux
	CPUCore 数：640 (128CPUCore + 512CPUCore)
	総理論性能：4.096TFLOPS (819.2GFLOPS + 3276.9GFLOPS) (6.4GFLOPS/CPUCore)
	総メモリ容量：8TB (2TB + 6TB)
	ディスク容量：114TB (/work)
高速ネットワーク装置	
	型番：Catalyst 6504

システム構成図



II 部

目 次

1 平成 21 年度研究課題および利用報告書	1
1.1 21 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 点以下)	1
1.2 21 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 400,000 点超)	8
2 ユーザ発表論文	211
2.1 ユーザ論文一覧	211
2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況	226

1 平成21年度 研究課題および利用報告書

平成21年度研究課題のうち、許可点数400,000点又は利用実績400,000点以下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400,000点を超える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21年度 研究課題一覧と利用報告書提出状況（許可点数400,000点又は利用実績400,000点以下）

〈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)
wa6	分子動力学計算による細胞膜と薬剤分子の結合についての研究	姫路獨協大薬	吉井範行 (2)	0 / 400,000 ○
wa7	2次元紫外・可視分光の理論的研究	早稲田大 先進理工	中井浩巳 (3)	292,000 / 400,000 ○
wa8	ナノ構造固体表面と細胞表面との相互作用の研究	横浜国大 工	荻野俊郎 (1)	42,000 / 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)
wa7	2次元紫外・可視分光の理論的研究	早稲田大 先進理工	中井浩巳 (3)	28,358 / 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)
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 (6)	180,923 / 400,000 ○
cg3	磁性金属錯体の電子状態の解明	物質・材料研究機構	西野正理 (1)	0 / 400,000 ○
cg4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大 理工	関山秀雄 (1)	400,120 / 400,000 ○
cg7	dendリマー系における粗視化シミュレーション	岐阜大 工	寺尾貴道 (1)	243,154 / 400,000 ○
ch1	多成分分子理論の開発および水素結合系への応用	横浜市立大院 国際総合	立川仁典 (1)	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)
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)	0 / 400,000 ○
ci8	凝縮系における分子ダイナミクス	神戸大 分子フォトサイエンス	富永圭介 (4)	200,229 / 400,000 ○
cj7	分子シミュレーションによるケミカルシャペロン療法の分子的メカニズムの解明	慶應義塾大 理工	柚木克之 (1)	41,473 / 400,000 ○
ck3	遷移金属錯体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	長浜バイオ大 バイオサイエンス	中村 卓 (2)	338,237 / 400,000 ○
cl5	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 (7)	96,255 / 400,000 ○
cm3	ガラス系の遅い動力学とフラストレーションに関する理論的研究	首都大東京 理工	赤石 暁 (1)	101,455 / 400,000 ○
cm5	タンパク質膜間相互作用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)	15,207 / 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)	1,470 / 400,000 ○
cn8	インフルエンザウイルスHAと宿主受容体の糖鎖との相互作用解析	名古屋市立大院 医	尾曲克己 (1)	116,598 / 400,000 ○
co0	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)	400,081 / 400,000 ○
co1	生体内素反応過程および分子複合体形成における多機能性発現に関する量子化学的研究	福岡大 薬	新矢時寛 (3)	400,473 / 400,000 ○
co9	金属酸化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)	243,190 / 400,000 ○
cp1	アモルファス性有機半導体材料の分子構造計算	九州大 未来化学創造 センター	横山大輔 (2)	356,745 / 400,000 ○
cp2	氷点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解析	大同大 燃料電池研究 センター	鈴木昭也 (1)	305,054 / 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 院・情報科学	中村建介 (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)
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 ○
cq0	塩素負イオンの親和力を用いた選択的化学イオン化	東京大院 総合文化	真船文隆 (1)	6,987 / 400,000 ○
cq7	胆汁酸ミセルのMD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 ○
cq8	強相関電子系における光誘起ダイナミクスのシミュレーション	筑波大院 数理物質科学	前島展也 (1)	42,926 / 400,000 ○
cr0	大気エアロゾル生成に関する分子シミュレーション	海洋研究開発機構	河野明男 (2)	183,032 / 400,000 ○
cr1	第一原理計算に基づく合金材料設計	京都大院 工	弓削是貴 (2)	0 / 400,000 ○
cs6	量子コンピュータ素子開発のための分子シミュレーション	近畿大院 総合理工	梅寄雅人 (1)	0 / 400,000 ○
cs7	固液気界面の分子動力学解析	九州工業大院 工	長山暁子 (1)	395,104 / 400,000 ○
cs8	量子スピン系の低エネルギー状態に関する数値的研究	兵庫県立大院 物質理学	中野博生 (1)	1,939 / 400,000 ○
ct2	魔法数金属クラスターの構造と反応性	北海道大 触媒化学研究 センター	佃 達哉 (3)	262,461 / 400,000 ○
ct4	計算化学的手法を用いた生体高分子に関する研究	慶應義塾大 医	平野秀典 (2)	80,235 / 400,000 ○
ct6	分子モーターの動作機構のマルチスケールシミュレーション	早稲田大 先進理工	岡崎圭一 (3)	362,154 / 400,000 ○
ct7	分子軌道計算を用いた分子構造の算出	神奈川工科大 院 工	宇津山太吾 (1)	0 / 400,000 ○
ct9	量子化学計算を用いたセルロース・糖鎖の構造と機能の研究	横浜国立大院 工	上田一義 (1)	297,827 / 400,000 ○
cu0	ナノ構造固体表面と細胞表面との相互作用の研究	横浜国大 工	荻野俊郎 (2)	120,874 / 400,000 ○
cu1	新規超原子価および低配位典型元素化合物の構造と反応	広島大院 理	山本陽介 (1)	406,068 / 400,000 ○
cu2	Gaussian & Fourier Transform(GFT)法に基づいたab-initio分子動力学法の研究	東北大院 工	島崎智実 (1)	585 / 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)
cu3	天然物合成反応の計算による予測	名古屋大院 理	山口潤一郎 (1)	366,111 / 400,000 ○
cu4	K+チャネルにおけるイオン透過と ゲーティングの微視的機構の解明	福井大 医	老木成稔 (2)	190,920 / 400,000 ○
cu6	サルモネラ由来AAA+プロテアーゼ による基質認識機構の原子レベル での解析	千葉大院 薬	佐藤慶治 (2)	26,590 / 400,000 ○
cu7	MDとCFDの連結によるマルチス ケールシミュレーション法の開発	京都大 工	安田修悟 (1)	87,060 / 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 国際人間科学	大野稔彦 (1)	5,259 / 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)	401,103 / 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)	68,347 / 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)	306,902 / 400,000 ○
du6	表面・薄膜・クラスターの電子状態 と反応過程	兵庫県立大院 物質理学	島 信幸 (5)	407,684 / 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 (8)	57,291 / 400,000 ○
ed8	分子の電子状態と化学反応のポテ ンシャル面の理論的研究	名古屋大院 情報科学	古賀伸明 (3)	400,287 / 400,000 ○
ee7	溶液内化学反応の理論研究	名古屋大院 理	大峰 巖 (7)	0 / 400,000 ○
eh3	金属クラスター上での吸着分子の 反応過程	豊田工業大 クラスター研究	近藤 保 (4)	398,027 / 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	新規な分子負イオンの探索と構造 の解明	東京大院 総合文化	永田 敬 (2)	6,366 / 400,000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
es5	生命関連星間分子の生成機構に関する理論的研究	明治学院大 法	高橋順子 (1)	0 / 400,000 ○
es9	機能性有機顔料の結晶状態における分子間相互作用の理論的研究	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)	195,368 / 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 ○
ex1	分子動力学計算および分子軌道計算を用いた分子周囲の動的環境の考察	東京大院 理	渡邊 香 (1)	3,235 / 400,000 ○
ey1	Ab initio MO法による金属イオン-抽出剤錯体の構造研究	日本原子力研究 開発機構	佐伯盛久 (1)	401,068 / 400,000 ○
fa2	蛋白質の構造機能相関計算	立命館大 生命科学	高橋卓也 (3)	8 / 400,000 ○
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)	391,902 / 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)
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	理化学研究所	常田貴夫 (3)	0 / 1,200,000 ○
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 (15)	5,409 / 800,000 ○
cj8	階層的電子状態計算理論とナノ構造プロセス	鳥取大院 工	星 健夫 (11)	87,950 / 800,000 ○
cl9	クラスターの非調和振動分光と化学反応経路探索	東北大院 理	山北佳宏 (3)	0 / 1,520,000 ○
cr2	生体分子機械の分子動力学シミュレーション	京都大院 理	高田彰二 (1)	54,778 / 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)	64,022 / 800,000 ○
cr6	膜タンパク質の構造と機能に関する分子シミュレーション	理化学研究所	杉田有治 (5)	15,451 / 4,000,000 ○

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)
cs2	ブラウン動力学シミュレーション法による、周期会合高分子のレオロジー研究	山形大院 理工	印出井 努 (1)	123,426 / 1,520,000 ○
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 (13)	3 / 800,000 ○
du1	大規模第一原理計算のためのKKRグリーン関数法の開発	奈良県立医科大 医	平井國友 (1)	0 / 1,900,000 ○
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 (14)	70,679 / 4,000,000 ○
e17	カーボンナノチューブの固相成長素過程とペプチドナノリングの自己積層化におけるナノダイナミクス	早稲田大 理工	武田京三郎 (1)	167,771 / 3,000,000 ○
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 数理物質科学	岡田 晋 (7)	0 / 3,800,000 ○
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)	0 / 3,960,000 ○

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)
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・計算分子科学	柳井 毅 (4)	103,008 / 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)	86,470 / 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)	22 / 400,000 ○
ad1	高精度電子状態理論による分子の励起状態と化学反応に関する研究	計算科学研究 センター	江原正博 (2)	50,410 / 4,000,000 ○
ad2	生体分子の拡張アンサンブル分子動力学シミュレーション	計算科学研究 センター	奥村久士 (1)	0 / 400,000 ○
ad3	DFT計算による酸化物固定化Irダイマー触媒の表面構造と触媒反応機構解明	物質分子科学	邨次 智 (1)	185,110 / 400,000 ○
ad5	軸不斉化合物のラセミ化エネルギーの評価	生命・錯体分子科学	大迫隆男 (1)	40,370 / 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)
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 (4)	0 / 400,000 ○
aq9	機能性物質のスピン・電子状態研究	物質分子科学	古川 貢 (1)	140,760 / 400,000 ○
ay0	ナノサイズ分子の分子理論と量子化学計算	理論・計算分子科学	永瀬 茂 (8)	176,149 / 3,200,000 ○
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)	199,568 / 400,000 ○

〈基礎生物学〉

施設利用 (A)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者氏 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)
qa1	分子動力学法、及びab initio法による分子間相互作用の評価	岐阜大 人獣感染防御研究 センター	桑田一夫 (4)	57,730 / 400,000 ○
qa2	ホタルルシフェラーゼの発光波長予測	兵庫県立大院 工	加藤太一郎 (1)	0 / 400,000 ○

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)
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クエンスのデコンボリューションと3次元像構築	基礎生物学研	野中茂紀 (2)	0 / 400,000 ○

1.2 平成21年度 研究課題一覧と利用報告書 (利用実績400,000点超)

〈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)
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 (11)	24,068,691 / 32,000,000 (14)
ci5	複合および非複合理論による複雑分子系の化学反応のシミュレーション	京都大学 福井謙一記念研究 センター	諸熊奎治 (20)	32,020,279 / 32,000,000 (16)
ck5	計算科学の超精密化と巨大化	量子化学研究協会	中辻 博 (8)	22,281,443 / 32,000,000 (20)
aa9	凝縮系ダイナミクスの多時間相関関数および多次元分光法による解析	分子科学研究所	斉藤真司 (7)	32,009,271 / 32,000,000 (24)
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 (5)	32,018,210 / 32,000,000 (28)

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)
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	佐賀大院 工	海野雅司 (1)	613,674 / 600,000 (32)
cb6	有機化合物における分子配座、分子間相互作用、及び化学反応機構に対するフッ素置換効果	鳥取大院 工	早瀬修一 (1)	499,393 / 700,000 (34)
cd3	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	大阪大院 基礎工学	中野雅由 (8)	951,622 / 1,196,000 (36)
cl8	有機ラジカルの電子状態のab initio MOの計算	奈良女子大 理	竹内孝江 (5)	760,800 / 760,000 (38)
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)	1,975,070 / 1,976,000 (40)
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 (3)	993,026 / 1,176,000 (42)
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)	562,531 / 560,000 (44)

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)
cr9	ゼオライト細孔内に捕捉されたホルムアルデヒドの安定化現象およびその反応性に関する理論的研究	東京大院 総合文化	尾中 篤 (1)	569,572 / 580,000 (46)
cs9	アセン架橋オリゴポルフィリンの電子構造	愛媛大院 理工	魚山大樹 (2)	689,506 / 796,000 (48)
ct0	分子軌道計算を用いた結晶構造の予測	和歌山大 システム工学	山門英雄 (2)	1,261,254 / 1,920,000 (50)
ct1	好冷性マレートデヒドロゲナーゼ：部位特異的変異導入による低温適応機構の解析	関西大 化学生命工学	茨木 将 (1)	796,295 / 796,000 (52)

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 (1)	1,993,466 / 1,980,000 (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)	1,403,024 / 1,401,600 (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 (6)	5,983,195 / 5,976,000 (58)
cc2	生体分子系の量子化学：励起状態と化学反応	京都大 工	長谷川淳也 (4)	1,185,489 / 2,000,000 (62)
cc6	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)	1,017,619 / 1,200,000 (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 (8)	15,672,827 / 24,000,000 (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)	5,694,126 / 6,000,000 (70)
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 (8)	3,970,205 / 3,968,000 (74)
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)	565,186 / 800,000 (78)
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 (9)	3,394,713 / 7,152,000 (80)

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	ポリル金属類の性質の解明と新規低原子価ホウ素化学物ポリレンのデザイン	東京大院 工	山下 誠 (3)	3,188,128 / 3,188,000 (82)
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 (3)	2,677,126 / 3,200,000 (84)
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)	5,220,184 / 5,940,000 (88)
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 (20)	5,237,307 / 6,000,000 (91)
ci1	理論化学計算を積極的に活用した高選択的有機合成反応の開発	愛知教育大 教育	赤倉松次郎 (1)	776,692 / 1,200,000 (93)
ci2	界面および凝縮相における分子ダイナミクスの理論的解析	理化学研究所	田原太平 (7)	929,720 / 1,584,000 (95)
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 (14)	15,946,220 / 16,000,000 (97)
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)	2,008,374 / 7,920,000 (101)
cl1	コンピューター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)	1,448,521 / 1,440,000 (105)
cl3	色素増感太陽電池用の色素に関する理論的研究	産業技術総合研究所	北尾 修 (2)	1,245,419 / 1,520,000 (107)
cm0	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	神戸大院 工	栗崎以久男 (2)	1,164,552 / 1,200,000 (109)
cm6	バイオナノ流体に関する量子分子動力学解析	大阪大院 基礎工学	川野聡恭 (10)	1,196,156 / 1,200,000 (111)
cm7	化学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)	1,200,395 / 1,200,000 (113)
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)	4,709,583 / 4,752,000 (115)
cm9	相対論的モデル内殻ポテンシャルとFM0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)	8,110,779 / 8,000,000 (118)
cn2	界面非線形分光の理論	東北大院 理	森田明弘 (6)	6,905,999 / 14,000,000 (120)

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)
co5	計算化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)	1,960,696 / 1,960,000 (122)
cr3	タンパク環境下でのプロトン移動 反応	兵庫県立大院 生命理学	重田育照 (1)	4,793,682 / 4,800,000 (124)
cr5	励起状態反応ダイナミクス手法の 開発と応用	北海道大院 理	武次徹也 (13)	11,204,582 / 11,200,000 (127)
cr8	核内受容体の揺らぎと構造変化に おける分子動力学法を用いた線形 応答理論解析	東海大 情報教育センター	渡邊千鶴 (1)	1,966,417 / 1,960,000 (131)
cs0	生体高分子系へのレプリカ交換MD 法の改良・開発	産業技術総合研究所	亀田倫史 (1)	1,168,029 / 1,200,000 (133)
cs4	真空及び固体中における分子とナ ノ構造の電子移動理論	横浜国立大院 工	Hannes Raebiger (6)	4,641,536 / 12,000,000 (135)
cv8	溶媒が有機反応に及ぼす影響に関 する理論研究	東京大院 総合文化	友田修司 (5)	560,846 / 1,980,000 (137)
cz0	分子の光励起解離過程の理論的研 究	新潟大 理	徳江郁雄 (1)	5,377,028 / 5,376,000 (139)
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)	819,793 / 1,680,000 (141)
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	高橋 修 (10)	412,490 / 1,960,000 (143)
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 (18)	1,528,095 / 1,994,000 (145)
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 (9)	3,995,300 / 4,136,000 (147)
ee2	ミオグロビンの配位子光解離反応 の解析	名古屋大院 理	倭 剛久 (5)	1,570,465 / 4,800,000 (149)
ee8	ナノチューブ・フラーレン・ナノ カーボン系の分子物性と固体物性 の総合研究	東京工業大 理工	斎藤 晋 (8)	3,206,260 / 3,200,000 (151)
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 福井謙一記念研究 センター	石田俊正 (3)	810,314 / 800,000 (155)
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)	11,881,404 / 11,880,000 (157)

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)
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 (1)	1,509,706 / 3,000,000 (159)
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)	625,118 / 800,000 (163)
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 先進理工	中井浩巳 (26)	12,989,407 / 14,000,000 (165)
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 (4)	2,879,709 / 15,048,000 (169)
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)	2,231,188 / 2,240,800 (171)
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)	1,422,895 / 3,840,000 (175)
ev3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横浜市立大院 国際総合科学	木寺詔紀 (6)	1,882,247 / 1,980,000 (177)
ew6	重原子を含む化合物の基底・励起電子状態と分子物性に関する量子化学計算	首都大東京 理工	波田雅彦 (9)	464,179 / 600,000 (179)
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)	549,507 / 1,600,000 (181)
ex3	Flexibilityの異なる2つの物質の界面の第一原理計算による研究	筑波大院 数理物質科学	白石賢二 (7)	7,033,365 / 11,520,000 (183)
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	産業技術総合研究所	森下徹也 (2)	4,754,612 / 11,880,000 (185)
ex7	金属クラスターの原子構造、磁気構造、および磁気異方性に関する第一原理的研究	金沢大 理工	小田竜樹 (8)	1,002,277 / 1,000,000 (187)
ez2	生体分子系の立体構造変化と機能	東京大学 分子細胞生物学研	北尾彰朗 (12)	19,353,196 / 20,000,000 (189)
ez3	半導体ナノ構造形成過程に関する第一原理的研究	三重大院 工	秋山 亨 (8)	6,422,695 / 6,400,000 (193)
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	産業技術総合研究所	石田豊和 (1)	1,980,150 / 1,980,000 (197)

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)
ac2	クラスター複合体の電子構造と電子ダイナミクス理論計算	理論分子科学	信定克幸 (5)	7,605,545 / 8,000,000 (199)
ax6	ベータアミロイドとガングリオシドGM1相互作用の解析	生体分子情報	宇理須恒雄 (4)	8,008,330 / 15,200,000 (203)
ay9	ボウル型共役化合物の物性調査	分子スケールナノサイエンスセンター	櫻井英博 (1)	2,407,126 / 3,200,000 (207)

〈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)
qa3	分子動力学シミュレーションによるタンパク質の高精度立体構造予測法の開発	東京大院 農学生命科学	寺田 透 (1)	798,185 / 796,000 (209)

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、安藤 嘉倫、庄司 光男、川口 一朋、藤本 和士、
山田 一貴、田中 智啓、北畑 雅弘、川瀬 友貴、小嶋 秀和（名大院工）

1. 研究目的、内容

大規模・長時間分子動力学計算に基づいて、脂質分子集合体におけるミセルの可溶化および生体細胞膜の研究を行った。球状ミセルの疎水殻中への溶質分子の取り込み反応（可溶化）に注目し、溶質のバルクの水中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、これらの細胞膜のモデル膜の分子動力学シミュレーションを 200ns 行った。本報告書では、後者の細胞膜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

モデル化対象の細胞膜として脂質組成が詳細に調べられているマウス胸腺細胞およびその癌化細胞の細胞膜を選んだ。構築したモデル膜はコレステロール (CH) とリン脂質 (PL) とのモル比の実験値を満たし実験で存在が認められたリン脂質—ホスファチジルコリン (PC), ホスファチジルエタノールアミン (PE), ホスファチジルセリン (PS), ホスファチジイルノシトール (PI), スフィンゴミエリン (SM), リゾ PC およびリゾ PE—を全て考慮した上でさらにアシル鎖脂肪酸の不飽和度および割合についても実験値を再現できるものとした。それぞれのモデル膜について二重層膜内での各脂質種の位置をランダムにとることで 3 通りの初期配置を用意した。静水圧 1 atm, 温度 310.15 K の条件下で各 200 ns の MD 計算を行った。本シミュレーションは独自に開発した高並列汎用プログラム `modylas` を用いて計算された。分子間相互作用を記述するポテンシャルモデルとして脂質分子には CHARMM27r およびその類縁を水分子には TIP4P を選んだ。Lennard-Jones 相互作用を 10 Å でカットオフする一方、長距離 Coulomb 相互作用は PME 法により計算した。数値積分に RESPA 法、水素原子を含む化学結合長に拘束条件を取り入れることで時間刻み Δt を 1 fs とした。

3. 研究成果

図 1 には計算開始から 150 ns 経過時のスナップショットを載せた。一見して癌化細胞膜において分子配向に乱れが生じていると分かる。設定温度圧力条件下で平衡状態に至った脂質二重膜についての平均量より、膜面積 S については興味深い傾向が見られた。則ち癌化モデル膜において S はより大きくなった。さらに膜面積のゆらぎの平均値 $\langle \delta S^2 \rangle$ からは側方向の「柔らかさ」の指標である等温面積圧縮率 χ_T^S が計算される。 χ_T^S は正常よりも癌化モデル膜の方が大きかった。よって 2 つの癌化モデル膜は共に側方向により疎な構造を取りかつ柔らかいと言える。

次に膜内脂質分子の側方向の構造を二次元動径分布関数 $g_{2D}(r)$ から評価した。図 2 には脂質分子重心を基準とした $g_{2D}(r)$ の結果である。図より正常モデル膜において第一、第二さらには第三ピークまで視認出来る一方、癌化モデル膜においては各ピークが随分と緩やかになっている。つまり癌化モデル膜内において脂質分子は側方向により乱雑な構造をとっている。

DPH (1,6-diphenyl 1,3,5-hexatriene) を用いた蛍光偏光解消実験から実際の癌化細胞膜において膜流動性 (membrane fluidity) が増加していると示唆されている。この「膜流動性」という言葉は曖昧さを含む慣用句であったが現在脂質分子の並進運動 (側方自己拡散) と分子コンフォメーション変化の両面から別々に議論すべき概念との共通認識に至っている。脂質分子重心の膜内での側方向トラジェクトリから得られた側方自己拡散係数は、脂質全体で正常および癌化モデル膜についてそれぞれ 1.4 および $1.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。よって癌化モデル膜において脂質分子並進運動からみた膜流動性が増加していると言える。

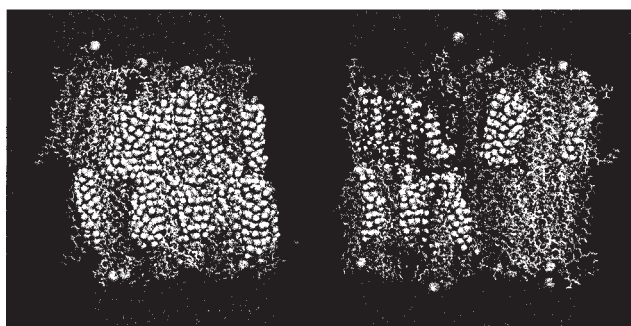


図 1 150 ns 計算時のスナップショット. 単層あたりの脂質分子数は 64 個. (左) 正常, (右) 癌化細胞モデル膜.

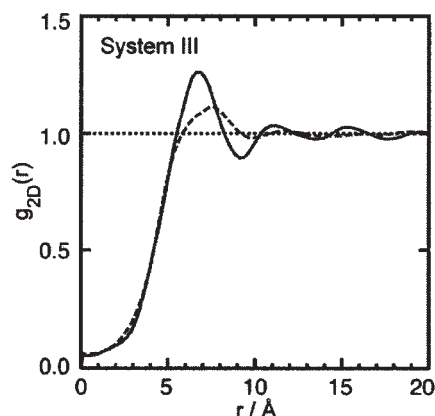


図 2 二次元動径分布関数. 実線が正常で点線が癌化細胞モデル膜.

4. 発表、出版実績または予定

- ★藤本、吉井、岡崎 (投稿中)
- ★安藤、岡崎、上岡 (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)
- ★岡崎、Fifty Years of Biophysics Research at Nagoya University、名古屋、2010 年 3 月
- ★安藤、第 32 回溶液化学シンポジウム、新潟、2009 年 11 月
- ★安藤、岡崎、第 32 回溶液化学シンポジウム、新潟、2009 年 11 月
- ★北畑、藤本、吉井、岡崎、第 23 回分子シミュレーション討論会、名古屋、2009 年 11 月
- ★藤本、吉井、岡崎、第 23 回分子シミュレーション討論会、名古屋、2009 年 11 月
- ★安藤、岡崎、第 23 回分子シミュレーション討論会、名古屋、2009 年 11 月

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、田代基慶、河津励、Biswajit SAHA, Oscar CHUNG、岡本佳子、Xi LIN、平尾一、Safwat ABDEL-AZEIM、前田理、Alister PAGE、Zhuofeng KE、Fengyi LIU（京都大学福井謙一記念研究センター）、Ahmet ALTUN、Ioannis KERKINES、Zhi WANG、Sivakumar SEKHARAN、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）、近似的量子力学法（DFTB 法）化学反応経路自動探索(GRRM)法等の方法やプログラ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、ダイナミッ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最近公開された”Gaussian09”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 Gaussian09 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、”GRRM” プログラムもインストールし、反応経路検索やポテンシャル面間の最小交差点の決定に応用した。

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 22 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。

分子理論によるナノシステムのシミュレーション

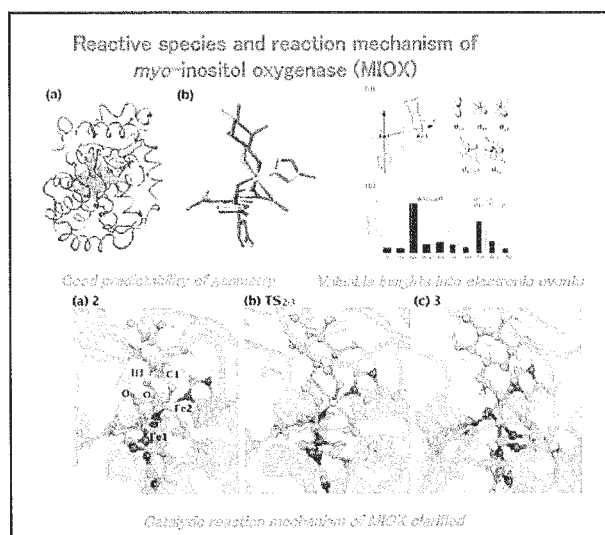
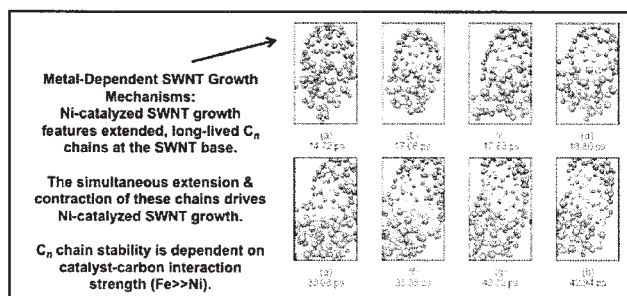
H20年度に引き続きDFTB法を用いた量子化学的分子動力学(QM/MD)シミュレーションによるナノシステム生成機構に研究を行い、計約10報を発表した。Carbon nanotube(CNT)の生成機構について、当グループはH20年度に世界に先駆けて、遷移金属クラスター(Fe38)上に用意したシードCNTのFe-C結合付近に炭素原子を直接供給することによってCNTが生長することを見いだした。H21年度には、Fe38表面からの炭素の表面拡

散によってC40キャップがCNTに生長すること、Fe38上のC20クラスターからキャップ構造が生成しさらにCNTに生長すること、孤立Fe38上に炭素原子を供給することによりキャップ構造が生成すること、CNTの生長に関し、5あるいは7員環等欠陥が沢山出来る炭素挿入反応に引き続き欠陥を解消させる治癒反応が起こること、ニッケルクラスター上での反応は鉄クラスター上のものと異なる機構で生長が起こること（右図）などを発見した。

また、ベンゼンの燃焼中間体の自己集合によるフラレンおよび多環芳香族炭化水素の生成の機構についてもDFTB/MDシミュレーションを行い、H/C比が反応機構に大きな影響を持つこと、フラレンなどの籠状分子はH/C=0になってはじめて生成することなどを見出した。

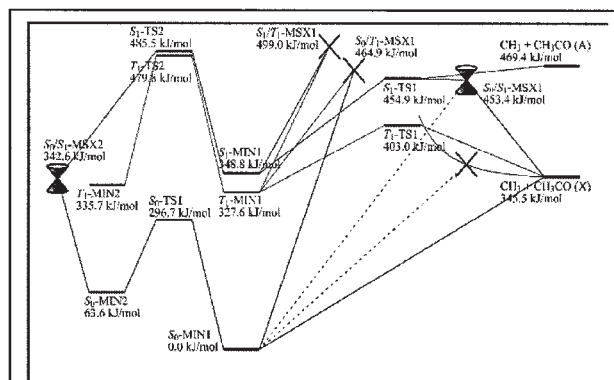
複合分子理論による生命分子系のシミュレーション

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に、長時間の計算を必要とし、分子研の利用が極めて重要な寄与をした。H21年度は、isopenicillin-N synthase (IPNS), indoleamine および tryptophan 2,3-dioxygenase (IDO & TDO), *myo*-inositol oxygenase (MIOX)(右図), soybean lipoxygenase-1 (SLO)などの酵素反応機構について超大型 QM:MM 計算を行い計算を実行して蛋白環境が反応機構に及ぼす影響を詳細に調べ、蛋白効果には反応機構を全く変えるもの、障壁を上下するもの、あまり影響のないものなど多様にわたることを見いだした。また可逆的光活性蛋白Dronpaの活性種を同定した他、種々の脊椎動物や鳥賊の視蛋白ロドプシンのスペクトルチューニングの機構を明らかにし、バイオ関連で論文約6編を発表した。



気相分子の反応動力学シミュレーション

本テーマでは、反応経路検索の方法論の開発と比較的小さな分子の励起状態と反応動力学の解明を目指している。H21年度は反応経路の自動検索（GRRM）法を円錐交差点の検索、ONIOM法と組み合わせた複雑分子系の反応経路決定などに拡張した。また、ビニルラジカル、フォルムアルデヒド、アセトン(右図)、メチルエチルケトンなど小さい分子の電子励起状態の反応



性に GRRM 法を応用して、従来知られていなかった反応経路がこのような小さい分子でも見つかることを示し、反応機構を明らかにした。また、Liouville-von Neumann 動力学法を開発しいくつかのベンチマーク計算を行うなど、このテーマで約 6 報を発表した。

ONIOM 法の開発、拡張と応用

DFTB 法を下位 QM 法とする ONIOM(QM:QM')法の開発とベンチマーク計算を蛋白を含む大きな系に対して実施し、その信頼性を検証し、4 報を出版した。また、QM 法および ONIOM(QM:MM)法を用いて、オレフィン重合触媒の反応機構やいくつかの有機および有機金属反応の機構の解明を行い、5 報を発表した。

発表、出版実績または予定

出版論文

- ★B. Saha, S. Irle and K. Morokuma, Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the benzene flame: Density functional tight binding molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* in press.
- V. P. Ananikov, D. G. Musaev, and K. Morokuma, Real size of ligands, substrates and catalysts: studies of structure and reactivity by ONIOM and other hybrid computational approaches, *J. Mol. Cat. A.* in press.
- ★A. J. Page, S. Minami, Y. Ohta, S. Irle and K. Morokuma, Comparison of Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Fe and Ni Nanoparticles using quantum chemical molecular dynamics methods, *Carbon*, in press. doi:10.1016/j.carbon.2010.04.001.
- ★S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Updated Branching Plane for Finding Conical Intersections without Derivative Coupling Vectors. *J. Chem. Theo. Comp.* 6, 1538–1545 (2010). DOI: 10.1021/ct1000268.
- ★A. J. Page, S. Irle, and K. Morokuma, Polyene Chain Growth and Ring Collapse Drives Ni-Catalyzed SWNT Growth: A QM/MD Investigation. *J. Phys. Chem. C*, 114, 8206–8211(2010). DOI: 10.1021/jp100790e
- A. J. Midey, T. M. Miller, A. A. Viggiano, N. C. Bera, S. Maeda, and K. Morokuma, Chemistry of VX Surrogates and Ion Energetics Properties of VX: New Suggestions for VX Chemical Ionization Mass Spectrometry Detection, *Anal. Chem.* 82, 3764–3771 (2010). DOI: 10.1021/ac100176r
- ★M. Lundberg, Y. Sasakura, G. Zheng and K. Morokuma, Case Studies of ONIOM(DFT:DFTB) and ONIOM(DFT:DFTB:MM) for Enzymes and Enzyme Mimics, *J. Chem. Theo. Comp.* 6, 1413-1427 (2010). DOI: 10.1021/ct100029p
- ★H. Hirao and K. Morokuma, What is the Real Character of Ferrous Soybean Lipoxxygenase-1? A New Two-Conformation Model Based on Combined ONIOM(DFT:MM) and Multireference Configuration Interaction Characterization, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 901-906 (2010). DOI: 10.1021/jz1001456
- L. W. Chung, X. Li and K. Morokuma, Modeling Enzymatic Reactions in Metalloenzymes and Photobiology by Quantum Mechanics (QM) and Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) Calculations, in “Quantum Biochemistry”, ed. C. F. Matta, Wiley-VCH, 85-130 (2010).
- C.-Y. Liu, X. Wang, T. Furuyama, S. Yasuike, A. Muranaka, K. Morokuma, and M. Uchiyama, Reaction Mechanism for the LiCl-Mediated Directed Zinc Insertion: A Computational and Experimental Study, *Chem. Eur. J.* 16, 1780-1784 (2010). DOI: 10.1002/chem.200902957
- ★I. S. K. Kerkines, K. Morokuma, N. Iordanova, and A. A. Viggiano, Experimental and Theoretical Study of the Reaction of POCl_3^- with O_2 , *J. Chem. Phys.* 132, 044309/1-9 (2010). DOI: 10.1063/1.3299276
- S. Sekharan and K. Morokuma, Drawing the Retinal Out of its Comfort Zone: An ONIOM(QM:MM) Study of Mutant Squid Rhodopsin, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 668-672 (2010). DOI: 10.1021/jz100026k
- S. Sekharan, A. Altun, and K. Morokuma, Photochemistry of Visual Pigment in a G_q -coupled GPCR—Insights from Structural and Spectral Tuning Studies on Squid Rhodopsin, *Chem. Eur. J.* 16, 1744-1749 (2010). DOI: 10.1002/chem.200903194
- ★X. Li, L. W. Chung, H. Mizuno, A. Miyawaki and K. Morokuma, A Theoretical Study on the Natures of the On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman, *J. Phys. Chem. B*, 114, 1114-1126 (2010). DOI: 10.1021/jp909947c
- ★H. Hirao and K. Morokuma, Insights into the (Superoxo)Fe(III)Fe(III) Intermediate and Reaction Mechanism of myo-Inositol Oxygenase: DFT and ONIOM(DFT:MM) Study, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17206–17214 (2009). DOI: 10.1021/ja905296w
- Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, S. Irle, and K. Morokuma, Quantum chemical molecular dynamics simulation of single-walled carbon nanotube cap nucleation on an iron particle, *ACS Nano*, 3, 3413–3420 (2009). DOI: 10.1021/nn900784f
- ★A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Defect Healing during Single-Walled Carbon

- Nanotube Growth: A Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Investigation. *J. Phys. Chem. C* 113, 20198–20207 (2009). DOI: 10.1021/jp905354
- G. Tamasi, R. Cini, D. G. Musaev, and K. Morokuma, An Experimental and Density Functional Study of the Sb-C Bond Activation and Organo-Rh Bond Formation from the Spontaneous Decay of $[\text{RhCl}_3(\text{SbPh}_3)_3]$, *Polyhedron*, 28, 3675–3684 (2009). DOI: 10.1016/j.poly.2009.07.062
- A. Altun, S. Yokoyama and K. Morokuma, Color Tuning in Short Wavelength-Sensitive Human and Mouse Visual Pigments: Ab initio Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Studies, *J. Phys. Chem. A* 113, 11685–11692 (2009). DOI: 10.1021/jp902754p
- ★S. Irle, Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, Y. Wang, and K. Morokuma, Milestones in Molecular Dynamics Simulations of Single-Walled Carbon Nanotube Formation: A Brief Critical Review, *Nano Res.* 2, 755–767 (2009). DOI: 10.1007/s12274-009-9078-8
- S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, An Automated and Systematic Transition-Structure Explorer in Large Flexible Molecular Systems Based on Combined Global Reaction Route Mapping and Microiteration Methods, *J. Chem. Theo. Comp.* 5, 2734–2743 (2009). DOI: 10.1021/ct9003383
- ★S. Noda, T. Kochi, L. W. Chung, K. Morokuma and K. Nozaki, Mechanistic Studies on the Formation of Linear Polyethylene Chain Catalyzed by Palladium Phosphine-Sulfonate Complexes: Experiment and Theoretical Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 14088–14100 (2009). DOI: 10.1021/ja9047398
- B. Saha, S. Shindo, S. Irle and K. Morokuma, Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Dynamic Fullerene Self-Assembly in Benzene Combustion, *ACS Nano* 3, 2241–2257 (2009). DOI: 10.1021/nn900494s. Errata, *ACS Nano*, 4, 583–583 (2010).
- P.V. Avramov, D. G. Fedorov, S. Irle, A. A. Kuzubov, and K. Morokuma, Strong Electron Correlations Determine the Stability and Properties of Er-doped Silicon Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C* 113, 15964–15968 (2009). DOI: 10.1021/jp904996e
- S. Osuna, J. Morera, M. Cases, K. Morokuma, and M. Solà, The Diels-Alder Reaction between Cyclopentadiene and C_{60} : An Analysis of the Performance of the ONIOM Method for the Study of Chemical Reactivity in Fullerenes and Nanotubes, *J. Phys. Chem. A* 113, 9721–9726 (2009). DOI: 10.1021/jp904294y
- M. Lundberg and K. Morokuma, Determining Transition States in Bioinorganic Reactions, in “Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry”, ed. E. I. Solomon, R. B. King and R. A. Scott, John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 17–32 (2009).
- S. M. Larkin, T. Vreven, M. J. Bearpark, and K. Morokuma, The Application of the ONIOM Hybrid Method to the Cycloaddition Reactions of Bromo Substituted 2(H)-Pyran-2-ones, *Can. J. Chem.* 87, 872–879 (2009). DOI: 10.1139/V09-027
- J. Jakowski and K. Morokuma, Liouville-von Neumann Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys.* 130, 224106/1–12 (2009) DOI: 10.1063/1.3152120
- ★I. S. K. Kerkines, Z. Wang, P. Zhang, and K. Morokuma, Structures and energies of low-lying doublet excited states of N_3 from accurate configuration interaction calculations, *Mol. Phys.* 107, 1017–1025 (2009). DOI: 10.1080/00268970802712530
- A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma, D. G. Musaev, Dioxygen and Water Activation Processes on Multi-Ru-Substituted Polyoxometalates: Comparison with the "Blue-Dimer" Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6844–6854 (2009). DOI: 10.1021/ja900017g
- Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, 79, 195415/1–7 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195415
- M. Lundberg and K. Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions. in “Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications”, ed. D. M. York and T.-S. Lee, Springer Verlag, pp. 21–78 (2009).
- K. Morokuma, Theoretical studies of structure, function and reactivity of molecules --- A personal account, *Proc. Jpn. Acad. B*, 85, 167–182 (2009). DOI: 10.2183/pjab.85.167
- A. Ito, Y. Wang, S. Irle, K. Morokuma and H. Nakamura, Molecular dynamics simulation of hydrogen atom sputtering on the surface of graphite with defect and edge, *J. Nucl. Mater.* 390–391, 183–187 (2009). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.163
- D. Quiñero, D. G. Musaev, K. Morokuma, Computational Insights to the Mechanism of Alkene Epoxidation by Manganese-Based Catalysts in the Presence of Bicarbonate, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 903, 115–122 (2009). DOI: 10.1016/j.theochem.2008.09.043
- ★G. Zheng, M. Lundberg, T. Vreven, M. J. Frisch, K. Morokuma, Implementation and benchmark tests of the DFTB method and its application in the ONIOM method, *Int. J. Quant. Chem.* 109, 1841–1854 (2009). DOI: 10.1002/qua.22002

学会招待講演、口頭およびポスター発表は数多く有るが、スペースの制限のため省略する。

計算科学の超精密化と巨大化

Computational science as super-accurate and giant-system-applicable science

○中辻 博、福田 良一、宮原 友夫、中嶋 浩之、Annika Bande、
Sergiy Bubín、Tao Fang、堀川武則（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。これまで、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を行ってきた。

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拡張し、小分子から巨大分子系まで同じ理論で高精度に計算できる方法論の確率を目指している。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等の吸収・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を利用した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

我々は、Schrödinger 方程式・相対論 Dirac-Coulomb 方程式の正確な解を計算する理論として、Free Complement (FC)法等の方法を開発してきた。一般原子・分子系に向けて、積分の困難を解消するため Local Schrödinger

Equation (LSE)法を提案し、計算上の原理的な問題は取り除かれた。我々は、より現実的な計算時間での計算を可能とするため、1. From Atom to Molecule (FATM) 法、2. Local Sampling 法、3. 反対称化高速アルゴリズム、の3つの新しい手法を提案した。これらは、化学式に代表される化学の局所性と Transferability に基づいたものであり、分子系 Schrödinger 方程式の解の本質に即したものである。1 の「From Atom to Molecule (FATM) 法」では、原子や構成フラグメントの精密波動関数から分子波動関数を効率的に構築する。原子部位は精密な解が既に求められているため改良する必要がなく、分子の化学結合と電子の再配列のみを行う。2 の「Local sampling 法」では、サンプリング点の Randomness から来る計算量の非連続性を回避し、分子上のあらゆる同原子に対して Transferable に同一サンプリング点を利用できる特色がある。3 の「反対称化高速アルゴリズム」は、FC 法の波動関数に対する、電子同士の非識別性に由来する電子座標の反対称化を高速に行う手法である。

我々はこれらの基盤アルゴリズムを基に、一般多電子原子・分子系に対し精密解を得るためのプログラムの開発を進めてきた。主要な原子の精密な計算では、有機化学分子の基礎元素である C, N, O 原子に対し、実験値から見積もられた絶対エネルギーと 10^{-3} a.u. の誤差で化学精度を満足する解が得られた(表 1)。表 2 は、 Li_2 分子の FATM 計算の例である。通常のやり方(Direct 法)でも正確な解に収束するが、FATM 法を利用した場合、より効率的に小さい次元で精密な解が得られることを確かめた。図 1 には Li_2 分子の解離ポテンシャルカーブを示した。FATM 法と Local sampling 法の利用により、正しい解離極限が保証されたスムーズなポテンシャルカーブが描けている。 LiH の励起状態も含めた高精度ポテンシャルカーブの計算では、LSE 法における逆ハミルトニアン(HQ 法)と Davidson 対角化法の利用の可能性についても研究した。また、高度な並列化に向けて FC 法の基礎である Iterative Complement 法(IC 法)の開発も進めた。現在、多電子原子・分子系の精密解を得る計算法の開発を継続して行っている。

表 1. C, N, O 原子の計算結果

	No. Elec.	E_{LSE} (a.u.)	E_{Exact} (a.u.)	$\Delta E = E_{LSE} - E_{Exact}$
C	6	-37.845 492	-37.845 0	-4.92×10^{-4}
N	7	-54.586 720	-54.589 2	2.48×10^{-3}
O	8	-75.064 756	-75.067 3	2.54×10^{-3}

表 2. Li_2 分子の FATM 計算

Order	次元: M_n	E_{LSE} (a.u.)	$\Delta E = E_{LSE} - E_{Exact}$
Direct 法			
3	656	-14.983 858	1.15×10^{-2}
4	5269	-14.991 616	3.78×10^{-3}
FATM 法			
3	692	-14.994 679	7.21×10^{-4}
Exact		-14.995 4	

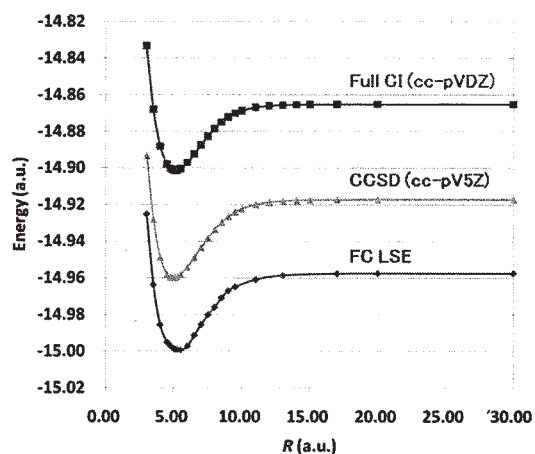


図 1. Li_2 のポテンシャルカーブ (FATM 法 with Local sampling 法)

3.2 計算科学の巨大化

SAC-CI 法を DNA の円二色性(CD)スペクトルの研究に応用した。CD スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造を調べるために非常によく用いられており、例えば、右巻きと左巻きで、正負逆の CD 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。これまでに、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い、dG の 250nm 付近の実験 CD スペクトルは anti-dG の SAC-CI CD スペクトルとはよく一致しているのに対して、syn-dG の SAC-CI CD スペクトルとは反対になっていて、dG は溶液中で anti であることを示した。

DNA 中では核酸塩基は、他の核酸塩基とスタッキングや水素結合をしている。左巻き DNA である Z-DNA はデオキシグアノシン(dG)とデオキシシチジン(dC)のみから構成されていて、実験構造から dG と dC が強くスタッキングして

いることが分かっている。強くスタッキングした Z-DNA の円二色性(CD)スペクトルでは、核酸塩基1個のスペクトルでは見られなかった 300 nm 付近に強い負の符号が現れる。そこで、Z-DNA の構造から2個の核酸塩基を含む図2のような構造を取り出して、スタッキングと水素結合が吸収(UV)及び円二色性(CD)スペクトルに与える影響について考察した。UV スペクトル(図2(a))において、水素結合の SAC-CI スペクトル(青線)は実験スペクトル(黒)とよく一致しているが、スタッキングの SAC-CI スペクトル(赤色)は2個に分裂している。これは水素結合によって最低励起状態が大きくシフトしているためである。300 nm 付近の CD スペクトル(図2(b))では、スタッキングの SAC-CI スペクトル(赤色)は実験スペクトル(黒色)と同様に負の符号を持つが、水素結合の SAC-CI スペクトル(青色)はこの領域で正の値しか持たない。このことから 300 nm 付近の CD スペクトルの符号はスタッキング相互作用が非常に重要であることが示された。以上より DNA 中の主な相互作用である水素結合及びスタッキングは UV・CD スペクトルに大きな影響を与え、CD スペクトルが DNA の二重らせん構造を区別する理由がスタッキング相互作用であることが理論的に示された。

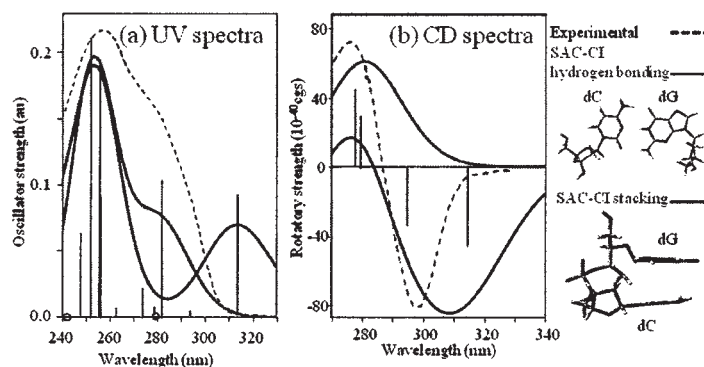


図2. DNA 中のスタッキングと水素結合

SAC-CI 法を巨大分子系にシームレスに拡張した Giant SAC-CI 法を用いて、光誘起相転移メカニズムについて研究した。現在、Giant SAC-CI 法を DNA のような複雑な分子へと応用するための開発を行っている。

4 発表、出版実績または予定

発表論文

- [1] H. Nakatsuji and H. Nakashima, “Free Complement Method for Solving the Schrödinger Equation: How Accurately Can We Solve the Schrödinger Equation”, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* **19**, 47-60 (2009).
- [2] 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.* **109**, 2248 (2009).
- [3] ★ 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.* **82**, 1215-1226 (2009).
- [4] R. Fukuda, S. Hayaki, and H. Nakatsuji, “Valence ionization spectra of group six metal hexacarbonyls studies by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method”, *J. Chem. Phys.* **131**, 174303-1-10 (2009).

主要な招待講演

- [1] 中辻 博 (量子化学研究協会)、「革新的量子化学の建設」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、キャンパスプラザ京都(京都)、2009年5月1日。
- [2] ★ 福田 良一 (量子化学研究協会)、「SAC-CI 化学の拡大: 大環状化合物のスペクトルと励起状態の構造緩和」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、キャンパスプラザ京都(京都)、2009年5月1日。
- [3] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Toward accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation”, 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2009, Helsinki, Finland, June 23-27, 2009.

- [4] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Recent development of the method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules", The 3-rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava, Slovakia, September 9-12, 2009.
- [5] ★T. Miyahara¹, H. Sugiyama², and H. Nakatsuji¹ (¹Quantum Chemistry Research Institute, ²Kyoto University), "Photo-electronic processes of giant molecular systems: photo-induced phase transition of TTF-TCNE crystal and circular dichroism spectroscopy of DNA components", The 3-rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava, Slovakia, September 9-12, 2009.
- [6] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Recent development in the general method of solving the Schrödinger equation", The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid, Spain, September 13-19, 2009.
- [7] ★H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "Recent development in accurately solving the Schrödinger equation of general atoms and molecules", 13th Asian Chemical Congress (ACC) 2009, Shanghai, China, Sep. 14-16, 2009.
- [8] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "Recent Scientific Activities of QCRI", The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson, Malaysia, Dec. 21-23, 2009.
- [9] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac equations", Recent Advances in Many-Electron Theories, Kolkata, India, Jan. 5-7, 2010.
- [10] H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-coulomb equations" 50th Sanibel Symposium, The King and Prince Golf & Beach Resort on St. Simons Island, Georgia, USA, Feb. 24-Mar. 2, 2010.

主要な学会発表

- [1] ★中辻 博¹、中嶋 浩之¹、石川 敦之^{1,2} (¹量子化学研究協会、²京大院工)、「Free Complement 法による多電子系のシュレーディンガー方程式の解法」、第 12 回理論化学討論会、東京大学、2009 年 5 月 28 日。
- [2] ★Annika Bande、中嶋 浩之、中辻 博 (量子化学研究協会)、「LiH potential energy curves for ground and excited states with the free-complement local-Schrödinger-equation method」、第 12 回理論化学討論会、東京大学、2009 年 5 月 28 日。
- [3] ★Tao Fang、中辻 博 (量子化学研究協会)、「Iterative Complement (IC) method for solving the Schrödinger equation: Helium atom」、第 12 回理論化学討論会、東京大学、2009 年 5 月 28 日。
- [4] ★福田 良一、中辻 博 (量子化学研究協会)、「ポルフィリン化合物の光吸収スペクトルと励起状態の構造緩和」、第 12 回理論化学討論会、東京大学、2009 年 5 月 28 日。
- [5] ★中嶋 浩之、中辻 博 (量子化学研究協会)、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 I. 反対称化の高速アルゴリズム」、第 3 回分子科学討論会、名古屋大学、2009 年 9 月 21 日。
- [6] ★石川 敦之^{1,2}、中嶋 浩之¹、中辻 博¹ (¹量子化学研究協会、²京大院工)、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 II. 一般的な complement 関数の作製法」、第 3 回分子科学討論会、名古屋大学、2009 年 9 月 21 日。
- [7] ★中辻 博¹、石川 敦之^{1,2}、中嶋 浩之¹ (¹量子化学研究協会、²京大院工)、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 III. 新しいサンプリング法と計算結果」、第 3 回分子科学討論会、名古屋大学、2009 年 9 月 21 日。

凝縮系ダイナミクスの多時間相関関数および多次元分光法による解析

Theoretical studies of condensed phase dynamics using multi-time correlation functions and multidimensional spectroscopies

○ 齊藤 真司, 金 鋼, 小林 千草, 矢ヶ崎琢磨,
炭竈 享司, 東 雅大, 井本 翔 (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

液体の水は他の液体には見られない多くの特徴的な性質を持っている. その一つが水中における非常に速いエネルギー散逸である. これまでに多くの実験と理論計算によって水中のエネルギー緩和が調べられてきているが, その多くは水中の水分子, もしくは何らかの溶質分子の分子内振動の緩和を対象としている. これに対して, 分子内振動からエネルギーを受け取る低振動数の運動, すなわち水の分子間運動の緩和過程についてはいまだ明らかなでないことが多い. 本研究は, この水の分子間運動のエネルギー緩和機構を, 非平衡分子動力学(MD)法を用いた解析により明らかにすることを目的とする.

1.2 過冷却液体・ガラス転移における遅い緩和現象の解析

ガラス転移とは金属・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 MD を用いた解析を行っている. 本年度は過冷却液体のダイナミクスに特徴的となる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. また, GTP 結合型において Thr35- Mg^{2+} の配位がない構造(state 1)が存在することが実験研究から示された. しかし, その詳細な構造は明らかにはされてこなかった. 現在までに我々は, state 1 において, Thr35- Mg^{2+} の配位の欠如はスイッチ領域の構造変化だけでなく, 大きな揺らぎを引き起こすことを示した. そのため, 細胞増殖に関わるエフェクターとの結合を抑えているというメカニズムを提案した. 本研究ではさらにスイッチ領域の conformational heterogeneity について主成分解析(PCA)を用いて解析を行った.

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

系は水 125 分子からなる. 水のモデルには SPC/E モデルを用いた. 赤外パルスを入射する非平衡 MD 計算を行い, 300 K ならびに 200 K の水の分子間運動のエネルギー緩和過程を解析した.

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

過冷却液体の構造や動力学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, 緩和時間や粘性率の温度依存性が非 Arrhenius 的に増大する fragile ガラスのミニマムモデルとされる 2 成分ソフトコアポテンシャル粒子系を採用し MD 計算を行った.

2.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

GTP 結合型(state 1, 2), GDP 結合型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た. また, これらのトラジェクトリから PCA 計算を行い, スイッチ領域の conformational heterogeneity について解析を行った.

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

振動エネルギー緩和を解析する代表的な実験手法の一つが赤外ポンプ-プローブ法である. 我々は非平衡 MD 計算と平衡 MD 計算を組み合わせた手法により水の 3 次非線形応答関数を求め, 得られた応答関数から 700 cm^{-1} のポンプ光によるポンプ-プローブ信号を計算した. この結果, 700 cm^{-1} の回転運動から低い振動数の回転運動への非常に速い緩和があること, またその後, 系はさらに hot ground state と呼ばれる状態へ緩和することが明らかになった.

回転運動と違い水の並進運動の赤外活性は小さく, そのため赤外非線形分光法で並進運動の緩和過程の詳細を調べることは難しい. これを解決するため, 非平衡 MD 法を用いて赤外パルス入射後の系の運動エネルギーを計算する解析を行った. この解析により 700 cm^{-1} の回転運動から低振動数の回転運動へのエネルギー移動が約 70 fs という非常に速い時間スケールで起きること, 低振動数の回転運動のエネルギーはその後, 約 600 fs の時間スケールで非常に低い振動数の並進運動へと緩和することが明らかになった. この解析で得られた 2 つの時間スケールは, どちらも 3 次赤外分光法で見積もられた時間スケールとよく一致している.

我々はさらに過冷却状態の水(200 K)の緩和過程を調べた. その結果, 低温の場合も常温の場合と同様に速い回転-回転エネルギー緩和があること, その一方で回転運動から並進運動への緩和が非常に遅くなることが明らかになった. 常温では水の回転運動と並進運動の状態密度は $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ の領域で重なりを持つ. 一方,

200 K では回転運動は 400 cm^{-1} 以上, 並進運動は 350 cm^{-1} 以下に分布し, これらのモード間の重なりが小さい. 過冷却状態で回転-並進緩和が大きく遅くなるのはこのためである.

3.2 過冷却液体・ガラス転移における遅い緩和現象の解析

過冷却液体で顕著になる動的不均一性の時間構造を決定する研究はこれまでほとんどなかったのが現状である. 協同運動の相関が時間とともにどのように失われるかを調べなければならなく, そのためには時刻点について複数の相関を持つ多体かつ多時間相関関数による解析が必要であることを私たちは指摘した. そこで 2 次元赤外分光法など非線形分光法のフォーマリズムを参照し, 密度場の多時間相関関数による系統的な解析をした. この解析から動的不均一性の生成から消滅までを特徴付ける時間スケールを定量化できることを示した. 特に, ガラス転移点近傍に過冷却されると動的不均一性の時間スケールは 2 点相関関数によって決まる α 緩和時間よりもはるかに遅くなり, 2 つの時間スケールが強くデカップルするというところを見出した. 以上の結果は最近のいくつかの実験結果とも定性的に一致していることがわかった.

3.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

GTP 結合型(state 1, 2), GDP 結合型でのトラジェクトリからスイッチ領域に対して PCA 計算を行い, Ras の反応におけるスイッチ領域の conformational heterogeneity を解析した. 各状態のトラジェクトリの PCA 平面への射影は異なる場所に存在し, この PCA マップがスイッチ領域の conformational heterogeneity を反映することを示した. また, 様々なエフェクターが結合した状態の Ras の結晶構造を PCA マップに射影することにより, state 1 の”スイッチ領域が開いた構造”は GDP 結合型から GTP 結合型へ変換する際に現れる nucleotide-free 状態の構造と近いことを示した. さらに, このことは, GDP 結合型から GTP 結合型への変換過程において, スイッチ領域が開いた state 1 に近い構造を取り, その後, スイッチ領域が閉じるような二段階の構造変化からなることを示している. この二段階の構造変化を伴う反応経路は, GTP 結合過程において, state 1 は state 2 の前駆的な状態であるという, 最近の実験研究より提唱されたメカニズムとも一致している.

4 発表, 出版実績または予定

- ★ T. Yagasaki and S. Saito, “Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water”, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1250 (2009).
- ★ T. Yagasaki, J. Ono and S. Saito, “Ultrafast energy relaxation and anisotropy decay of the librational motion in liquid water: A molecular dynamics study”, *J. Chem. Phys.* **131**, 164511 (2009).
- ★ K. Kim and S. Saito, “Multiple time scales hidden in heterogeneous dynamics of glass-forming liquids”, *Phys. Rev. E* **79**, 060501(R) (2009).
- ★ K. Kim, K. Miyazaki and S. Saito, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, *EPL* **88**, 36002 (2009).
- ★ J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, “Temperature Dependence of Vibrational Frequency Fluctuation of N3- in D2O”, *J. Chem. Phys.* in press (2010).
- ★ K. Kim, K. Miyazaki and S. Saito, “Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions”, submitted.

- ★ K. Kim and S. Saito, “Hidden slow time scale of correlated motions in supercooled liquids: Multi-time correlation analysis”, submitted.
- ★ K. Kim and S. Saito, “Multi-time density correlation functions in glass-forming liquids: Probing dynamical heterogeneity and its lifetime”, submitted.
- ★ S. Saito, “Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy”, The 2nd KIAS International Symposium on Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences, Seoul, June 14-16 (2009).
- ★ S. Saito and T. Yagasaki, “Intermolecular dynamics of liquid water: Theoretical study of nonlinear infrared spectroscopy”, International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto, June 22-24, (2009).
- ★ T. Yagasaki and S. Saito, “Ultrafast energy relaxation and anisotropy decay of the librational motion in liquid water: A molecular dynamics study”, Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Awaji, July 12-14 (2009).
- ★ C. Kobayashi and S. Saito, “Conformational change and fluctuations of GTP-bound Ras”, Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Awaji, July 12-14 (2009).
- ★ K. Kim and S. Saito, “Time correlations of heterogeneous dynamics in supercooled liquids: Multi-time correlation approach”, The long-term workshop YKIS2009 “Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics”, Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University, Jul 21-Aug 21, (2009).
- ★ 齊藤真司, “分子動力学シミュレーションによる水の分子間ダイナミクスの解析”, 日本化学会東北支部平成 21 年度化学系学協会東北大会, 日本大学工学部, 2009 年 9 月.
- ★ 金鋼, 齊藤真司, “過冷却液体における動的不均一性の多重時間スケール”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月.
- ★ 矢ヶ崎琢磨, 齊藤真司, “3 次赤外分光法による水の分子間運動の理論的研究”, 第 3 回分子科学討論会, 名古屋大学, 2009 年 9 月.
- ★ 小林千草, 齊藤真司, “Ras の構造変化に関する理論的研究”, 第 3 回分子科学討論会, 名古屋大学, 2009 年 9 月.
- ★ 井本翔, 齊藤真司, “水と氷における変角運動の赤外スペクトルの理論的研究”, 第 3 回分子科学討論会, 名古屋大学, 2009 年 9 月.
- ★ C. Kobayashi, M. Higashi, and S. Saito, “Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction”, 2nd Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Nagoya, Dec. (2009).
- ★ K. Kim, T. Yagasaki, and S. Saito, “Heterogeneous dynamics: From 2D IR spectroscopy of water to dynamics of supercooled liquids”, International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", Kyoto University, Kyoto, Jan 7-9, (2010).
- ★ 金鋼, 齊藤真司, “過冷却液体の動的不均一性について時間スケールに関する一考察”, 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学, 2010 年 3 月.
- ★ M. Higashi, C. Kobayashi and S. Saito, “QM/MM Study on the GTP hydrolysis catalyzed by the Ras-GAP protein complex”, ACS 239th National Meeting, San Francisco, California, USA, Mar 21-25, (2010).

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、丸山 豊、
鄭 誠虎（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、界面活性剤水溶液で見られる自己組織化 (ミセル形成) のプロセスに焦点をあて、方法論の確立と物性研究の双方を行なう。

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の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のはやはり難しい (光散乱法における測定スケールが原子サイズよりかなり大きいという事情もある)。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。

界面活性剤は大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。本研究では自由エネルギー表面上でのサンプリングを実現する MD/3D-RISM 法を用いて $C_{12}E_8$ ミセルのモデリングとその解析にチャレンジする。

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 (SHAKE 法および RATTLE 法による反応座標の拘束) を用いる。ブルームーン法の特徴として、反応座標の固定により系の自由度が 1 つ減少する点を指摘しておく。また自由エネルギー計算技法として上記のブルームーン法に加え、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も使用する。用いる力場は、水：SPC/E、界面活性剤（溶質）：OPLS-UA (united atom) である。

3 研究成果

界面活性剤水溶液には臨界ミセル濃度 (CMC) という概念があり、この濃度以下ではミセルは熱力学的に安定でなく、界面活性剤分子の大多数は単量体として溶液中に存在する。3D-RISM 理論の濃度条件は無限希釈極限であるため、MD/3D-RISM 法を用いた構造サンプリングにおいてはミセルがばらばらに分散することを防ぐためになんらかの拘束を課す必要がある。本研究ではサンプリング中、ミセルの慣性半径を常に一定に保持するという拘束を SHAKE および RATTLE 法により課すこととした。ただし、慣性半径の具体的な設定値は自明ではない。そこでブルームーン法と呼ばれ

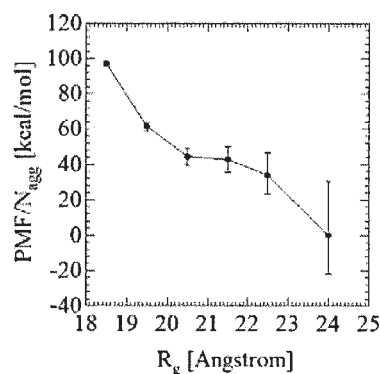


図 1. C₁₂E₈ ミセルの平均力ポテンシャル

るアンブレラサンプリングを用いて慣性半径に沿った平均力ポテンシャル (PMF) を計算し、その結果に基づいて最適な慣性半径値を算出することとした。なお、無限希釈極限におけるサンプリングをあえて実行する理由は、ミセルのサイズ分布計算に際して無限希釈状態におけるミセルの溶媒和自由エネルギー計算を要することに端を発する（紙面の都合もあり、ここでは詳細は省略する）。ミセルのサイズ分布計算については今後も引き続き計算を進める予定である。本稿ではこれまでに得られている結果として、慣性半径を反応座標と見たときの C₁₂E₈ ミセルの自由エネルギープロフィールとミセルの構造について述べる。

慣性半径を R_g とする。基本的に、小さい慣性半径はミセルが小さくつぶれた状態を表わすのに対し、慣性半径の増大はミセルの構造が広がり、やがて解離していく状態に対応する。C₁₂E₈ 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 1 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。これは基本的に、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が、前節で述べたとおりブルームーン法 (SHAKE および

RATTLE 法で反応座標を拘束するアンブレラサンプリング法) では慣性半径という形でミセルの自由度が 1 つ減少していることに注意しなければならない。そこで慣性半径の拘束を課さない状態での構造エントロピーを見積もるため、以下の方法を用いる。界面活性剤 1 分子を高分子とみなして、高分子理想鎖に排除体積効果の補正をかけたものを考える (以下、排除体積鎖と呼ぶ)。排除体積鎖の末端間距離が R となる配置の数 $W(R)$ は次で表わされる。

$$W(R) \propto 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2 v_c}{2R^3} \right] \quad (1)$$

ここで N, b, v_c はそれぞれ bond の数、bond の長さ、1 site あたりの排除体積である。(1)式を用いると、末端間距離が R_1 から R_2 へと変化したときの構造エントロピー変化 $-T\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ を次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} -T\Delta S_{1 \rightarrow 2} &= -k_B T \ln W(R_2)/W(R_1) \\ &= 2k_B T \ln \frac{R_1}{R_2} + \frac{3k_B T (R_2^2 - R_1^2)}{2Nb^2} + \frac{k_B T N^2 v_c}{2} \left(\frac{1}{R_2^3} - \frac{1}{R_1^3} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式を用いて界面活性剤 1 分子あたりの構造エントロピー差を求める。界面活性剤分子は 38 site なので $N = 37$ とし、また $b = 1.46 \text{ \AA}$, $v_c = 24.4 \text{ \AA}^3$ とした。末端間距離 R に関しては、MD/3D-RISM シミュレーションのトラジェクトリーの解析から界面活性剤分子の平均末端間距離を求め、これを R_1 や R_2 の値として用いた。会合数 80 のミセルに対して(2)式で求めた構造エントロピーとそれに基づく PMF (ΔF) 等を図 2 に示す。図 2 の PMF は $R_g = 21 \text{ \AA}$ 近傍で極小値をとる。図 1 では、 $R_g = 21 \text{ \AA}$ 近傍で PMF の変曲点が観察される。これらのことから、 R_g の最適値は $21 \text{ \AA}$ と考えられる。

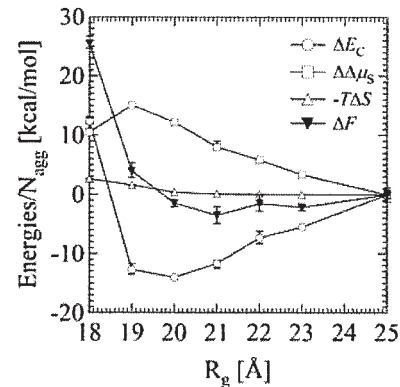


図2. (2)式で求めた構造エントロピーとそれに基づく PMF

会合数 40 および 120 の場合についても R_g に沿った PMF の計算は終了しており、定性的に図 1 および図 2 と同様の結果が得られた。 R_g の最適値はそれぞれ $17 \text{ \AA}$ および $24 \text{ \AA}$ と求まった。会合数によらず R_g の最適値におけるミセル構造の定性的特徴として、以下の点が挙げられる：疎水基の集まった疎水コア内部では溶媒である水の分布はほとんど見られず、比較的明確な疎水コアが形成されている。一方親水基は、ミセル外部にある程度伸びた構造をとることで、水の侵入できる空間を含んだ親水層が形成される。親水層では水の分布が有意に観察される。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) の詳細な解析を行なう予定である。また、ミセルのサイズ分布を計算するため、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て会合数変化に伴う系の自由エネルギー変化の計算にも着手する。

4 発表、出版実績または予定

発表論文

[1] ★T. Yui, H. Shiiba, Y. Tsutsumi, S. Hayashi, T. Miyata, and F. Hirata, “Systematic Docking Study of the

Carbohydrate Binding Module Protein of Cel7A with the Cellulose I α Crystal Model”, J. Phys. Chem. B, 114, 49-58 (2010).

- [2] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, “Free energy calculation using molecular dynamics simulation combined with the three dimensional reference interaction site model theory. I. Free energy perturbation and thermodynamic integration along a coupling parameter”, J. Chem. Phys., submitted
- [3] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, “Free energy calculation using molecular dynamics simulation combined with the three dimensional reference interaction site model theory. II. Thermodynamic integration along a spatial reaction coordinate”, J. Chem. Phys., to be submitted
- [4] N. Yoshida, T. Imai, S. Phongphanphane, 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).
- [5] S. Phongphanphane, 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).
- [6] 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).
- [7] 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).

関連する学会発表など

- [1] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, "Thermodynamic integration based on molecular dynamics simulation combined with 3D-RISM theory", Spring 2010 National Meeting & Exposition, American Chemical Society, San Francisco, CA, USA, March 21-25, 2010
- [2] ★宮田竜彦「MD/3D-RISM 連成計算法の開発と応用」 スーパーコンピューターワークショップ 2010、2010/1/13-2010/1/14（招待講演）
- [3] ★宮田竜彦、生田靖弘、平田文男「MD-3DRISM 法を用いた熱力学的積分法」 第 23 回分子シミュレーション討論会、2009/11/30-2009/12/2
- [4] ★宮田竜彦、生田靖弘、平田文男「MD/3D-RISM 法を用いた熱力学的積分法」 第 32 回溶液化学シンポジウム、2009/11/18-2009/11/20
- [5] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, "Thermodynamic Integration Based on Molecular Dynamics Simulation Combined with 3D-RISM Theory", Fourth Annual Conference on The Physics, Chemistry and Biology of Water, West Dover, VT, USA, October 22-25, 2009
- [6] ★宮田竜彦、生田靖弘、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」 第 3 回分子科学討論会、2009/9/21-2009/9/24
- [7] ★T. Miyata, Y. Ikuta, and F. Hirata, "Thermodynamic Integration Based on Molecular Dynamics Simulation Combined with 3D-RISM Theory", EMLG-JMLG Annual Meeting 2009, Salzburg, Austria, September 6-10, 2009
- [8] ★宮田竜彦、生田靖弘、上岡龍一、平田文男「Theoretical Study on Thermodynamic Stability of Micelles: MD/3D-RISM approach」 The 3rd Mini-Symposium on Liquids (MSL2009) Physics and Chemistry of Soft Interfaces、2009/6/20

QM/MM 法による量子化学計算から生体分子の動的構造を解明する

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

○海野 雅司 (佐賀大学大学院工学系研究科)

1 研究目的、内容

タンパク質などの生体分子の構造を解析する手法にラマン分光法や赤外吸収分光法などの振動分光法がある。分子振動は分子の構造や分子のおかれている環境に敏感なため、重要な構造解析手段として使われてきた。またパルスレーザーなどを用いることでピコ秒程度の時間領域で分子構造の変化を追跡できる点も特徴の一つである。しかし、対象分子がタンパク質などの巨大分子の場合、観測した振動スペクトルの解釈は容易ではない。そのため、一部のいわゆる“マーカーバンド”を用いたパターン認識的な解釈に留まることが多く、実験データが本来もっている情報を十分に活用出来ていない。そこで我々タンパク質などの生体分子の振動スペクトルの解析に量子化学計算を積極的に取り入れた研究を行ってきた。特に 2009 年度はトリプトファンなどの芳香族アミノ酸側鎖の振動解析ならびにレチナールタンパク質の振動解析などを行った。

2 研究方法、計算方法

チロシンならびにトリプトファン側鎖モデルについて、その安定構造の探索や、振動スペクトルに対する水素結合の効果やコンフォメーション変化の影響について検討した。またレチナールタンパク質の活性部位モデルとして、シッフ塩基を形成したレチナール分子についても振動解析を行った。以上の計算には全て Gaussian09 を用い、構造最適化および振動解析を行った。

3 研究成果

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

図 1 に示したトリプトファンでは C2=C3 伸縮振動モードの W3 と呼ばれるバンドが側鎖コンフォメーションに敏感で、C β -C3 まわりの二面角 $\chi^{2,1}$ によってその振動数が変化することが知られている。そこで、まずトリプトファン側鎖のモデルとして 3-エチルインドールを用いた振動解析を行ったところ、 $\chi^{2,1}$ によって W3 の振動数が変化することが定性的には再現された。ところが、計算から見積られた変化量は実測値よりも小さく、定量的な一致は得られなかった。そこで、3-エチルインドールをトリプトファンにして同様の計算を行った。その結果、モデルをトリプトファンにすることで実験値と計算値の一致が改善することがわかった。しかし、トリプトファンでは W3 の振動数が C α -C β まわりの二面角 χ^1 にも依存することわかり、用いた χ^1 によって W3 の振動数と二面角 $\chi^{2,1}$ の関係も変化することがわかった。以上の結果から、トリプトファンでの W3 モードは二面角 $\chi^{2,1}$ に依存するものの、二面角 χ^1 にも依存することがわかった。

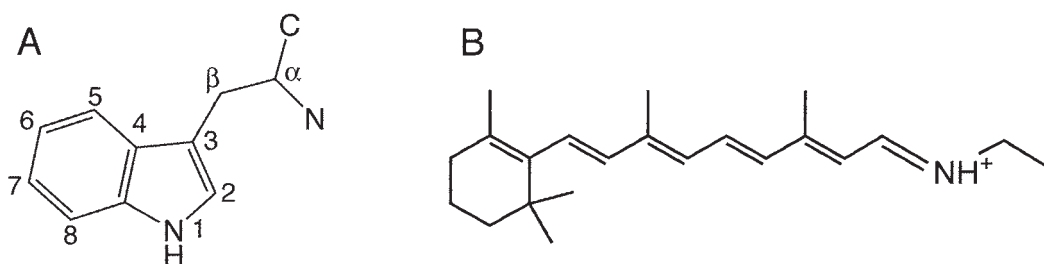


図1. トリプトファン (A) とシッフ塩基を形成した all-*trans*型レチナールの分子構造

また我々のグループでは光駆動イオンポンプのバクテリオロドプシンや光センサーのフォボロドプシンに代表される古細菌型ロドプシンについて、その動的構造に関する研究に取り組んでいる。そこで本研究では我々が測定したラマンスペクトル及びラマン円偏光二色性スペクトルの解析をするため、シッフ塩基を形成したレチナール分子（図1）について振動解析を行った。しかし、タンパク部分の寄与を考慮しない単純な発色団モデルでは実験値と計算値の一致が悪く、タンパク部分も考慮した QM/MM 計算の必要性が認められた。

4 発表、出版実績または予定

- ★ 立石、中尾、加茂、海野 第37回生体分子科学討論会 2009年6月 札幌
- ★ 海野 第47回日本生物物理学会年会 2009年10月 徳島
- ★ 海野 平成21年度 物理化学インターカレッジセミナー 2009年12月 福岡

有機化合物における分子配座, 分子間相互作用, 及び化学反応機構に対するフッ素置換効果

Fluorination effect on molecular conformation, intermolecular interaction, and reaction mechanism in organic compounds

○早瀬 修一 (鳥取大学・工学部)

1 研究目的、内容

1.1. フッ素化フェロモンの活性変化

フェロモンは, その立体構造と活性の間に極めて多様な相関を持つことが報告されている[1]. 我々はこれまでに昆虫フェロモン eldanolide(**1**)の活性が, フッ素置換部位に依存すること[2], そしてその依存性がフッ素化に伴う配座出現確率分布のパターンの変化に対応していることを見出した[3]. その結果をもとに, フェロモンリガンドの配座分布が, リガンドの認識速度を支配し活性変化が現れるという微視的モデルを提案した[4,5]. しかし, この段階ではモデルに於ける分子配座と配座変換運動の役割に対する認識が欠落していた.

フェロモンに対するフッ素置換効果は, 数多くの化合物に対して報告されている. ヨーロッパキクイムシの集合フェロモン, (3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1a**, 図 1)は, 極性基である水酸基の近傍をフッ素化することにより, 活性が大きく低下することが知られている[6]. 加えて **1a** は, 特定のエナンチオマーのみがフェロモン活性であることが知られている[7]. このフェロモン活性における立体化学的特徴は, eldanolide とは異なっている. 従って eldanolide において明らかになったフッ素置換に伴う活性変化と配座パターン変化との対応関係が, **1a** でも成り立つのか, そして我々の提案したモデルによる解釈[4]は妥当性なのか明らかになれば, **1a** の活性のフッ素置換効果は, 我々のモデルを支持する新たな証拠となるだろう. そこで, **1a** とそのフッ素化誘導体(**2-3a**)の密度汎関数計算を行ない, 配座エネルギーの解析を行なった.

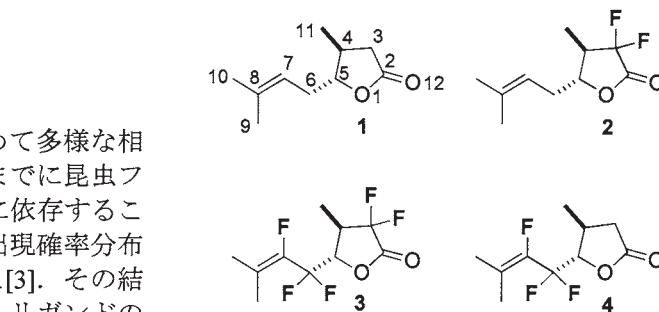


図 1. eldanolide(**1**)とそのポイントフッ素化誘導体(**2-4**).

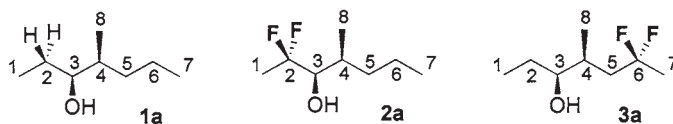


図 2. (3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1a**)とそのポイントフッ素化誘導体(**2-3a**). **2a** はフェロモン不活性.

1.2. 1,1,2-トリフルオロアリルエーテルにおける[2,3]-Wittig 転位の反応機構

我々は昆虫フェロモン eldanolide のフッ素化類似体の合成過程において, 光学活性なポイントフッ素化アリルエーテル **5**(図 3)の[2,3]-Wittig 転位生成物の光学純度が, 使用した塩基に非常に強く依存する事を見出したが, その反応機構は不明であった[8]. 我々はこの反応機構を明らかにするために, **5** のモデル化合物である **5a**(図 3)の[2,3]-Wittig 転位を, 電子状態計算により調べた.

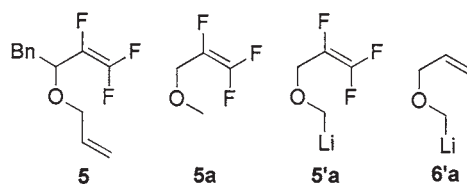


図 3. (3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1a**)とそのポイントフッ素化誘導体(**2-3a**). **2a** はフェロモン不活性.

2 研究方法、計算方法

2.1. フッ素化フェロモンの活性変化

図 2 のフェロモン **1a** とそのポイントフッ素化誘導体(**2-4a**)について, Gaussian03 による構造最適化, 振動解析, 分子体積計算, 及び溶媒和計算を行なった. 計算の詳細は, 文献参照[3,5]. (一部 **1-4** の補足計算も行なっている)

2.2. 1,1,2-トリフルオロアリルエーテルにおける[2,3]-Wittig 転位の反応機構

図 3 のモデル化合物 **5a** のリチオ化体 **5'a** の[2,3]-Wittig 転位反応を, 予想される遷移構造の最適化と IRC 解析にポテンシャルスキャンを併用して解析した. 計算は Gaussian03 による B3LYP/6-31++G(d,p)レベルで行なった.

3 研究成果

3.1. フッ素化フェロモンの活性変化

フェロモン分子へのフッ素導入による活性変化を説明するモデルを提案する。我々のモデルは、現在知られているフェロモン認識の peripheral process のモデル[9]をベースに、リガンドの配座変換運動の存在を考慮した以下の4つの基本仮定から構成されている。

(1)フェロモンリガンドの構造は、時々刻々変化し、可能なコンホマーのいずれかの構造をとる。また特定のコンホマーの出現確率(population)は、そのコンホマーのボルツマン因子に比例する(図 4a)。

(2)フェロモン結合タンパク PBP に選択的に結合する活性コンホマー(active conformer)が存在する(図 4b)。

(3)昆虫のフェロモン認識のための律速過程は PBP-リガンド錯体の形成過程であり、その速度は active conformer の population に比例する(図 4c)。

(4)PBP-リガンド錯体の形成と競合し酵素によって触媒されるリガンドの代謝過程が存在する(図 4d)。

以上4つの仮定を認めると、少なくとも **1-4** 及び **1-3a** については、フッ素化による活性変化と配座分布の変化(特に活性配座の出現確率)を合理的に関連づけることができた。

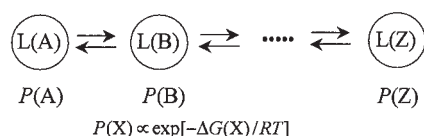


図 4a

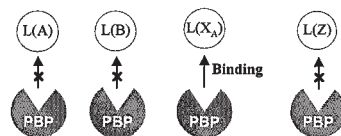


図 4b

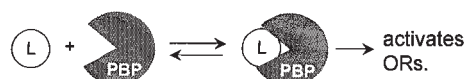


図 4c

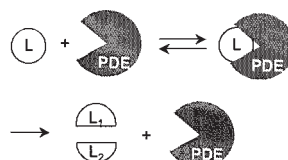


図 4d

3.2. 1,1,2-トリフルオロアリルエーテルにおける[2,3]-Wittig 転位の反応機構

モデル化合物 **5'a** の Wittig 転位は、非フッ素化エーテルの場合と類似の封筒型遷移構造(Rautenstrach 型と Trost 型)を経て進行することが分かった。この時、Trost 型を経由する反応経路には、新規の環状中間体が存在すること、また反応経路自体が **5'a** と **6'a** では大きく異なっていることが分かった。[10] さらに、**5'a** についての結果をもとに不斉炭素を含むモデル化合物での解析を行い、その反応経路の解明が進行中である。[11]

参考文献

- [1] K. Mori, Acc. Chem. Res. **2000**, 33, 102-110.
- [2] T. Itoh et al., Eur. J. Org. Chem. **2004**, 406-412.
- [3] S. Hayase et al., Eur. J. Org. Chem. **2005**, 2777-2781.
- [4] 早瀬, 川面, 伊藤: 構造活性相関シンポジウム(新潟) 予稿集, **2006**, K10.
- [5] S. Hayase, M. Renou, T. Itoh, Future Med. Chem. **2009**, 835-845.
- [6] J. J. Pingnatello and A. J. Grant, J. Chem. Ecol., **1983**, 9, 615-643
- [7] A. Zada et al., J. Chem. Ecol., **2004**, 30, 631-641.
- [8] T. Itoh et al., Tetrahedron Lett., **2001**, 42, 1317-1320.
- [9] W. S. Leal, Topics in Current Chemistry, **2004**, 240, 1-36.
- [10] 早瀬, 川面, 伊藤: 日本化学会第 89 年会(船橋) 予稿集 **2009**, 4E6-20.
- [11] 早瀬, 川面, 伊藤: 日本化学会第 90 年会(大阪) 予稿集 **2010**, 1E6-15.

4 発表、出版実績または予定

- [1] S. Hayase et al., Eur. J. Org. Chem. **2005**, 2777-2781.
- [2] S. Hayase, M. Renou, T. Itoh, Future Med. Chem. **2009**, 1, 835-845.
- [3] S. Hayase, T. Itoh, Pacificchem **2005**, ORGN1046.
- [4] 早瀬, 酒井, 田中, 川面, 伊藤: 日本化学会第 88 年会(東京) **2008**, 4E3-33.
- [5] 早瀬, 川面, 伊藤: 構造活性相関シンポジウム(神戸) **2008**, K203.
- [6] 早瀬, 川面, 伊藤: 日本化学会第 89 年会(船橋) **2009**, 4E6-20.
- [7] 早瀬, 川面, 伊藤: 第 3 回分子科学討論会(名古屋) **2009**, 4A10.
- [8] 早瀬, 川面, 伊藤: 日本化学会第 90 年会(大阪) **2010**, 1E6-15

量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

○中野雅由, 岸亮平, 福井仁之, 南拓也, 窪田和樹, 永井広梓, 丸山邦弘, 米田京平
(大阪大学大学院基礎工学研究科)

1 研究目的、内容

巨大な分子系および分子集合体系などの電子状態計算、量子ダイナミクス手法の開発を行い、対角および非対角密度行列の量子ダイナミクスや非線形光学応答の数値シミュレーションを行う。また、従来より研究している開殻非線形光学分子系における高精度 *ab initio* MO 法や密度汎関数法を用いた計算を実行し、そのメカニズムや新規物質設計指針を提案する。また、分子/分子集団系において発現するコヒーレント、インコヒーレントな励起移動のメカニズムの解析を、*ab initio* MO-CI 法に基づく量子マスター方程式により実行する。これら、量子物性のシミュレーションの計算手法、解析手法の開発とその適用による興味深い系の解析が本プロジェクトの目的である。

2 研究成果

2.1 開殻分子系の二光子吸収ピークとジラジカル因子との相関関係についての理論的研究

開殻分子系の三次非線形光学効果に関連して、動的三次非線形光学物性の一つである二光子吸収 (Two photon absorption: TPA) 現象に関して、開殻分子系の理論を展開した。結果から、TPA ピークは中間ジラジカル性を示す領域で増大し、第一励起状態がちょうど第二励起状態の半分の励起エネルギー準位にあるとき顕著に増大することが判明した。この増大は TPA ピークの二重共鳴と呼ばれる機構による増大である。最大の TPA を与える領域は、基底状態が三重項状態の系の励起状態で中間のジラジカル性をもつ場合であることが明らかになった。以上の結果より、静的な三次非線形光学物性のみならず、共鳴非線形光学物性においても中間ジラジカル性をもつ開殻系が閉殻系に比べて優れた特性を示すことが予想された。

2.2 グラフェンナノフレークのマルチラジカル性と非線形光学特性についての理論的研究

有限サイズの単層グラファイトであるグラフェンナノフレーク(GNF)は、エッジ形状に依存して開殻性の電子構造を有することが理論的に予測されており、その開殻性も分子形状に伴って変化するため、開殻 NLO 系のターゲット分子として興味深い。我々は、グラフェン等を含む縮環化合物のジラジカル性やマルチラジカル性と第二超分極率 γ との相関について、スピン分極型密度汎関数法により解析し、HOMO-LUMO に関して中間ジラジカル性をもつ場合に γ が極大を示すだけでなく、HOMO-1-LUMO+1 に関して中間ジラジカル性を持つ場合にも極大を示すことが判明した。この結果は、グラフェン系のマルチラジカル性が第二超分極率の測定結果に影響を及ぼすことを示唆しており、マルチラジカル性の観測への方法の基礎となると期待される。

2.3 実験値に基づくジラジカル因子の決定

2 サイトジラジカル分子モデルの valence configuration interaction 法により算出した励起エネルギーの解析式に基づいて導出された、二光子遷移許容の高い一重項状態 (g 対称性) の励起エネルギー ($E_{S(g)}$)、一光子遷移許容の低い一重項状態 (u 対称性) の励起エネルギー ($E_{S(u)}$)、三重項状態 (u 対称性) の励起エネルギー (E_T) の実測値によりジラ

ジカル因子 y を表す形を導出した。これらの励起エネルギーは一光子吸収、二光子吸収、ESR 実験により得ることが可能であり、実験により合成された安定な一重項ジラジカル種のジフェナレニルラジカル化合物について、二光子吸収測定の結果等をもとにこの理論式を用いてジラジカル因子を求めた。また、他のジラジカル性を持つと期待される複数の化合物に関する実験結果や文献からの実測値をもとに y を計算し、UHF 法の自然軌道の占有数から計算により求めたジラジカル因子（理論値）に対してプロットを行った。その結果、実測値から求めたジラジカル因子と理論から求めた値との間に強い相関が認められた。この結果は、開殻分子の結合特性を特徴づける最も重要な因子であるジラジカル因子の実験値による推定を可能とする方法を初めて示したものである。

2.4 開殻一重項分子のジラジカル因子と(非)線形光学特性の分子間相互作用による制御

これまで我々は様々な開殻一重項モデルおよび実在分子系について、ジラジカル因子 y を置換基の導入、幾何構造の制御など分子自体の構造により制御する指針を提案してきた。しかし、ジラジカル系の電子状態は分子間相互作用に基づく環境の効果によっても変化しうると考えられる。そこで 1,3 双極子型ホウ素含有ジラジカル化合物のモデルにより、溶媒効果によるジラジカル電子構造の制御可能性と、(超)分極率への影響について、クラスタ計算や QM/MM 法などを用いて検討した。その結果、ホウ素原子の空の p 軌道への極性溶媒分子の電子供与により、系のジラジカル構造が安定化することと、それに伴い系の(超)分極率が変化することを見出した。これにより、分子内・分子間によるジラジカル性と(非)線形光学効果の制御可能性が示された。

2.5 超分子・分子集合体におけるコヒーレントエキシトン移動に関する理論的研究

我々はこれまでにコヒーレントなエキシトンの時空間変化を可視化できる Ab initio MO-SCI 法に基づく新しいエキシトンの定義を用い、アントラセン二量体間のエキシトン回帰運動を可視化した。回帰周期は実験値とよい一致を示し、それぞれのアントラセン分子内での分極振動が分子間で行き来している様子が明らかになった。また、分子集合体モデル系のエキシトンダイナミクスでは、各モノマーの状態モデルとモノマー間に双極子-双極子相互作用を考慮した量子マスター方程式法をリング状の集合体モデルに適用した。二重リング系に対し、2 種類の円偏光を照射した後のエキシトンダイナミクスを検討した。その結果、リング内の回転は起らずに外側と内側のリング間をエキシトン分布が回帰する場合と、外側と内側のリング上を同方向に回転する 2 種類のエキシトンダイナミクスが観測された。各エキシトン状態間の位相差とエキシトンの空間分布から、これらの原因を解明した。以上の結果は、2 モードの円偏光の回転の向きを互いに調整することで、リング上のエキシトンのダイナミクスを制御する可能性を示唆し、量子情報デバイス等で重要となるコヒーレンシーの時空間制御への展開が来される。

3. 発表、出版実績または予定

- (1) 南,福井,永井,米田,岸,高橋,中野 J. Phys. Chem. C 113, 3332-3338 (2009).
- (2) 中野,米田,岸,高橋, 久保,鎌田,太田,Champagne,Botek, J. Chem. Phys. 131, 114316-1-7 (2009).
- (3) 岸,中野,福井,南,永井,米田,高橋, J. Phys. Chem. A, 113, 5455-5462 (2009).
- (4) 窪田,高橋,福井,Bonness,米田,岸,久保,鎌田,太田,Champagne,Botek,中野, Chem. Phys. Lett. 477, 309-314 (2009); erratum 479 171 (2009).
- (5) 永井,中野,米田,福井,南,Bonness,岸,高橋,久保,鎌田,太田,Champagne,Botek, Chem. Phys. Lett. 477, 355-359 (2009).

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, 田中春菜 (奈良女大理)

1 研究目的, 内容

ソフトイオン化の開発によって生体高分子のイオン化が可能となり、質量分析法は、高感度、高精度、迅速な同定法として糖鎖、オリゴ糖や糖ペプチドの構造解析には必要不可欠な方法になっているが、マスマススペクトルで観測されたイオンのフラグメンテーションを統一的に解明する理論は完成されておらず、構造解析は実測のマスマススペクトルから得られたいくつかの経験則に基づいて解釈されているのが現状である。

本研究では、①昨年に引き続き、リン酸化ペプチドの 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。また、②シアル酸を部分構造にもつ 3'-sialyllactose (Neu5Ac $\alpha 2 \rightarrow 3$ Gal $\beta 1-4$ Glc)、6'-sialyllactose (Neu5Ac $\alpha 2 \rightarrow 6$ Gal $\beta 1-4$ Glc) のエレクトロスプレーイオン化(ESI)およびマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)マスマススペクトルにおけるフラグメンテーション機構を、イオンモビリティマススペクトロメトリ/質量分析法(IMS/MS 法)、*ab initio* 分子軌道法および密度汎関数理論(DFT)を用いて実験および理論的に検討した。

2 研究方法, 計算方法

MALDI-および ESI-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または Na^+ などの金属イオンが付加した分子である。① 3 種類のリン酸化ペプチドについて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。② フラグメンテーション反応の始状態である 3'-sialyllactose および 6'-sialyllactose のすべての可能な $[\text{M}+\text{H}]^+$ および $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、反応中間体イオン、遷移状態イオンおよび生成イオンの最適化構造とエネルギーを B3LYP/6-31+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d) を用いて計算した。フラグメンテーション過程のポテンシャルエネルギー曲面を計算した。

3 研究成果

① リン酸化ペプチドのモデル化合物の *ab initio* 計算結果より、リン酸化セリンの中性分子からの HPO_3 脱離反応とプロトン付加分子からの HPO_3 脱離反応は、障壁エネルギーはそれぞれ $167.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $196.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。この障壁エネルギーにはそれほど差がないと考えられるので、プロトン付加部位がリン酸化されている残基のすぐ近くにあるか、ということにより脱離反応が起こりやすいかということは決定できないと考えられた。プロトン付加分子からの 80Da の脱離である HPO_3 脱離反応では、リン酸基の OH の水素がリン酸エステルの酸素に移動し、リン酸基のリンとセリンの酸素との間の P-O 結合が開裂した。障壁エネルギーは、それぞれ $196.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $189.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $164.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。チロシンは側鎖にベンゼン環と芳香族性水酸基を有するので生成系が安定化し、リン酸化チロシンを含むモデル化合物からの HPO_3 脱離反応の障壁エネルギーはプロトン移動の遷移状態となり、リン酸化セリン、リン酸化トレオニンを含むモデル化合物からの HPO_3 脱離反応の障壁エネルギーより小さくなったと考えられた。また、リン酸化セリンを含むペプチドの MALDI-CID-MS/MS 測定の結果は HPO_3 脱離のピークより H_3PO_4 脱離のピークは大きく観測され、計算による脱離の予測と

一致した。

②市販の 3'-sialyllactose を脱塩処理した試料と脱塩前の試料のイオンモビリティスペクトル(IMS)を測定結果、脱塩前の試料では、 $[M+H]^+$ (m/z 634)、 $[M+Na]^+$ (m/z 656)および $[M+2Na]^+$ (m/z 678)が観測され、 m/z 678 イオンでは2つのピークが出現した。この2つのピークはドリフト時間が早い方から $[M+2Na]^+$ および $[(M+2Na)_2]^{2+}$ であった。一方、脱塩後試料では、 m/z 678 にピークは出現しなかった。 $[M+H]^+$ (m/z 634)、 $[M+Na]^+$ (m/z 656)の他に、 $[M+H]^+$ からの H_2O 脱離によるイオンが m/z 616 に出現した。大きな移動度をもつ $[M+H]^+$ ほど、また、衝突エネルギーが低いときほど、 H_2O 脱離による m/z 616 のピークの相対イオン強度が大きかった。ドリフト時間が早い成分ほど Gal と Glc 間のグリコシド結合開裂による B_2 イオンがより多く生成した。この傾向は衝突エネルギーが低いときより顕著であった。衝突エネルギーが増加するにつれてシアル酸の隣のグリコシド結合が開裂した B_1 イオンが増加した。

シアル酸残(Neu5Ac)基、ガラクトース残基(Gal)、グルコース残基(Glc)のすべての酸素、およびグリコシド結合酸素へのプロトン付加による安定化エネルギーの *ab initio* 計算結果から、Neu5Ac-Gal 間のグリコシド結合酸素に付加した場合がプロトン付加による安定化が最も大きいことがわかった。ポテンシャルエネルギー曲面の計算結果から、Neu5Ac と Gal の間のグリコシド結合の開裂の障壁エネルギーは小さく、このグリコシド結合は開裂しやすいことがわかった。また、Gal 残基の 2 位および 3 位からの H_2O 脱離の障壁エネルギーは低く、安定なプロダクトイオンを生成した。6'-は 3'-sialyllactose と比べ Gal 残基の周りの立体的な混み合いが少ないため、この部位からの H_2O 脱離は起こりやすいと予想された。

4 発表, 出版実績

J. Ohshita,, T. Takeuchi et al., *Dalton trans.*, in press.

★M. Tajiri, T. Takeuchi et al., *Anal. Chem.*, **81**, 6750-6755 (2009).

★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).

★T. Takeuchi, et al., 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Philadelphia, June, 2010.

田中, 竹内他, 第 58 回質量分析総合討論会, つくば, 2010 年 6 月.

★田尻, 竹内他, 第 58 回質量分析総合討論会, つくば, 2010 年 6 月.

★竹内, 日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, 2010 年 3 月.

★竹内他, 第 3 回分子科学討論会, 名古屋, 2010 年 9 月.

★竹内他, 第 56 回有機金属化学討論会, 京都, 2009 年 9 月.

★T. Takeuchi, et al., 58th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Salt Lake City, June, 2010

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

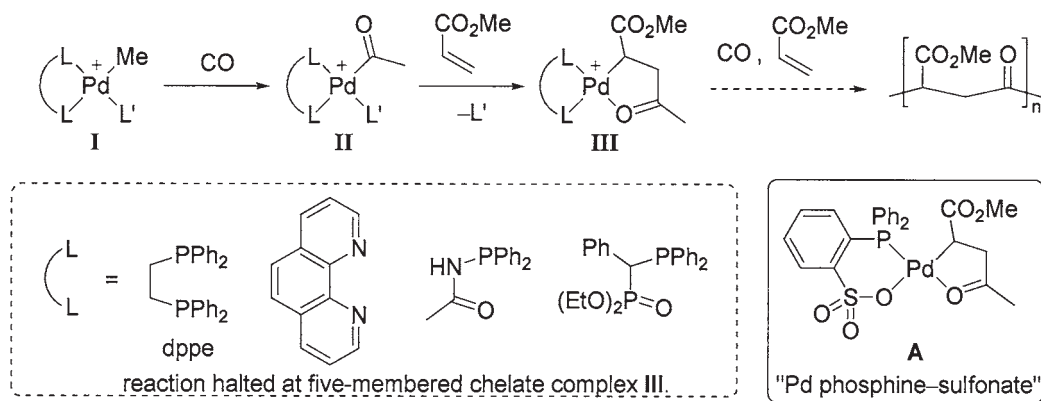
Analytical study of reaction mechanism in polymerization of polar vinyl monomers using phosphine-sulfonate/palladium catalyst system

○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ナート二座配位子を有する Pd 触媒を用いると、これまで不可能であった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¹⁾。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的見地から行うものである。昨年度は最も基本的な反応であるエチレンの単独重合について詳細に調べ、報告した²⁾。今年度は、アクリル酸メチルと一酸化炭素の共重合に焦点を当て、本触媒系の特異な反応性を解明する。本反応に関してはこれまで様々な配位子を用いて本共重合が試みられてきたが、一分子の一酸化炭素・アクリル酸メチルの反応後形成される五員環キレート錯体 **III** からの反応が進行しないことが多数報告されていた。それに対し、ホスフィンスルホナート配位子を用いると同様の錯体 **A** 以降も反応が進行し、共重合体を与える (Scheme 1)³⁾。この明らかな違いの理由を明らかにし、本触媒系の分子軌道レベルでの理解がより深くなることで極性オレフィンの配位重合触媒開発に対して重要な知見になると考えられる。

Scheme 1. Alternating Copolymerization of Methyl Acrylate with Carbon Monoxide.



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ナート配位子を有するアルキルパラジウム錯体の構造を元に、反応中間体や遷移状態を求めた。従来系との比較のため DPPE 配位子を有する同様の錯体についても計算を行った。全ての計算は Gaussian 03 を使い B3LYP レベルで行った。基底関数としてパラジウムに Lanl2dz 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^{4,5)}

Pd・ホスフィンスルホナート触媒系と Pd dppe 触媒系を用いた、アクリル酸メチル・一酸化炭素共重合の触媒サイク

ルの計算結果を Figure 1 に示す。どちらの触媒系を用いた場合にも反応の律速段階はアクリル酸メチルの挿入であることがわかり、確かにそれらの出発物質からの反応障壁は 5 kcal/mol 以上の差があることが分かった。同程度の違いは他の中間体・遷移状態にも確認される。ホスフィンスルホナート配位子を用いた場合のこれらの安定化の理由として、Pd から一酸化炭素や電子不足オレフィンへの逆供与が促進されていることが各鞍点の構造から示唆された。特に、スルホナート部位のトランス位に一酸化炭素や電子不足オレフィンが配位したときに顕著であり、スルホナートの弱い π 受容性と酸素原子上の非共有電子対の存在が逆供与促進に寄与しているものと考察している。

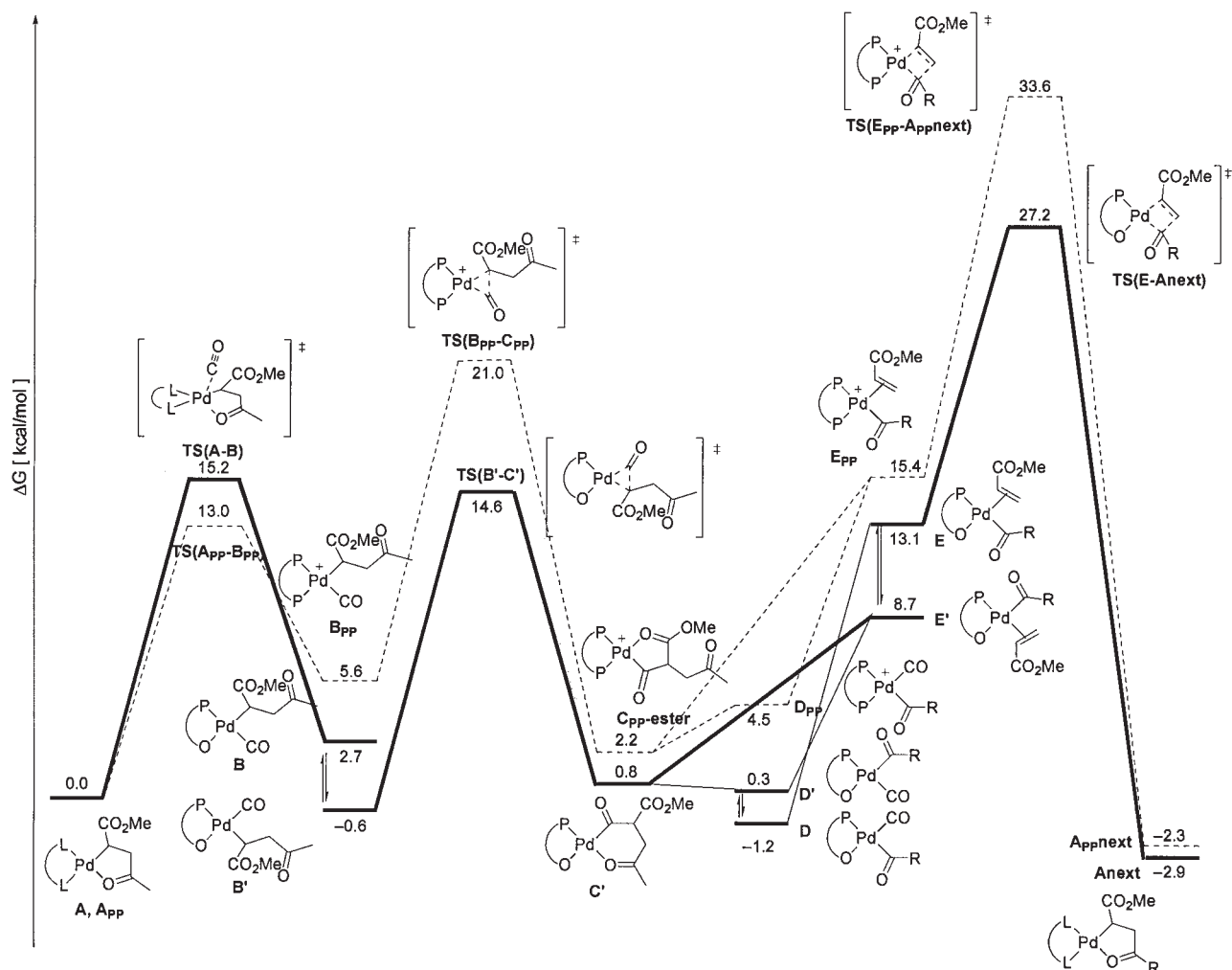


Figure 1. Comparison of the energy profiles for the copolymerization of MA with CO catalyzed by Pd phosphine-sulfonate complex (**Bold black**) and Pd dppe complex (dotted line). The Gibbs free energies (in kcal/mol) relative to A or A_{PP} are given. R = CH(CO₂Me)CH₂COMe.

4 発表、出版実績または予定

- (1) ★Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215–5244.
- (2) ★Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088–14100.
- (3) Nakamura, A.; Munakata, K.; Kochi, T.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8128–8129.
- (4) ★中村晃史・宗像景洋・河内卓彌・Lung Wa Chung・諸熊奎治・野崎京子 日本化学会第 90 春季年会 1B2-45
- (5) ★Nakamura, A.; Munakata, K.; Ito, S.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *to be submitted*.

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、塩田 大、藤井 正明（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、熱分解性の生体関連分子を高温度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、フレキシブルな生体関連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、アミノ酸がペプチド結合により結合したタンパク質を構成してゆく過程をボトムアップ的に研究するために、まずその第一段階としてアミノ酸がペプチド結合を形成することによって生じる変化を N-カルボベンゾキシ基（通称 Z-基）を導入した Z-アミノ酸の安定構造の研究から行ってきた。Z-基はアミノ酸主鎖にペプチド結合を導入できるだけでなく末端に発色団を持つため、アミノ酸のペプチド結合形成を超音速ジェット赤外分光を利用して研究する上で極めて有用である。

我々はまず、アミノ酸側鎖がアミノ酸の窒素原子とピロリジン環を形成することで窒素原子の結合が閉じた二級アミドとなる唯一のアミノ酸、プロリンに注目した。プロリンでは NH 結合が失われることからペプチド鎖内で NH 基が水素結合を形成できず特殊な構造を取るため、そのポリペプチド鎖内での役割に興味を持たれている。Z-プロリン分子の赤外スペクトルを超音速ジェット法を用いて測定したところ、超音速ジェット中で観測された4つのコンフォマーのいずれもがカルボキシル基の OH 結合が水素結合を形成しない OH free 型構造であることが明らかとなった。これは、ペプチド結合をもたない純粋なアミノ酸としてのプロリン分子では、観測される全てのコンフォマーでカルボキシル基 OH 結合が窒素原子の孤立電子対と水素結合を形成した構造をとること[1]とは対称的な結果である。本研究では、種々の量子化学計算を用いて安定構造、基準振動計算を行い、実験的に得られた赤外スペクトルとの比較から超音速ジェット中の Z-プロリン分子の構造決定を行い、カルボキシル基 OH 結合がなぜ水素結合を形成しないかの原因を探ることを目的とした。

2 研究方法、計算方法

まず分子内の単結合の回転から導かれる構造のうち安定構造であると予想される構造について B3LYP/cc-pVDZ レベルでの計算により構造最適化と基準振動計算を行い、各構造の安定性を調べた。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 M05-2X 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でき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 1 に、Z-プロリン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、カルボキシル基 OH 結合の水素結合構造で分類して示した。大まかには三つの計算方法とも似たような結果を与えたが、B3LYP 汎関数では水素結合を持た

ない OH free 型のうち 0~3 番の構造のエネルギーが大きく不安定化した。一方、MP2 では 0 番の構造が最安定となった。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。

B3LYP と MP2 法で大きく結果が異なった 0~3 番の構造を図 2 に示す。これらの構造を見ると、カルボキシル基の OH 結合は、明らかにベンゼン環の π 電子と相互作用している。このような相互作用は、通常 π -水素結合と呼ばれるものであり、静電相互作用が大きな役割を果たすと考えられることから

B3LYP 汎関数でも取り扱われてきた。しかし、今回の Z-プロリンでの結果は、生体分子のような大きな分子内においては安定化エネルギーに寄与する分散相互作用の割合が通常よりも大きくなることを示している。また図 2 に示したように、MP2 法と比較的よい一致を示した M05-2X 汎関数においても、OH free 型の構造は 300 cm^{-1} ほど水素結合型よりも不安定であり、Z-アミノ酸をはじめとする生体関連分子の安定構造の正確な予測には分散相互作用の正確な見積りが重要であることがわかる。一

方、MP2 法は分散相互作用を過大評価するといわれており、水素結合型との相対エネルギーがどの程度であるかについての正確な見積りには課題が残る。加えて、MP2 法では基準振動計算から予測される赤外スペクトルの実測との一致が一般に密度汎関数法に較べて劣ることが知られており、いっそう実験との比較を難しくしている。純粋なアミノ酸状態のプロリンにおいて観測される窒素原子上の孤立電子対との水素結合が Z-プロリンにおいて観測されない理由は、ペプチド結合を形成することにより孤立電子対がアミド π 結合に変化し電荷密度が減少することで、その水素結合が弱まるためであると推測される。しかし、カルボニル $\text{C}=\text{O}$ 結合と水素結合を形成した構造が実験的に観測されない理由については不明であり、今後の課題である。

[1] S. Mata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 4141 (2009)

4 発表、出版実績または予定

★眞柄 宏司、宮崎 充彦、石内 俊一、藤井 正明、「ジェット冷却した Z (N-carbobenzylxy) - アミノ酸の赤外分光」、第 3 回分子科学討論会、3P009、平成 21 年 9 月 23 日、名古屋大学東山キャンパス

★眞柄 宏司、「気相赤外分光による Z-アミノ酸の安定コンフォマーの研究」、第 5 回先端的レーザー分光の若手シンポジウム、平成 21 年 12 月 11 日、東京工業大学すずかけ台キャンパス

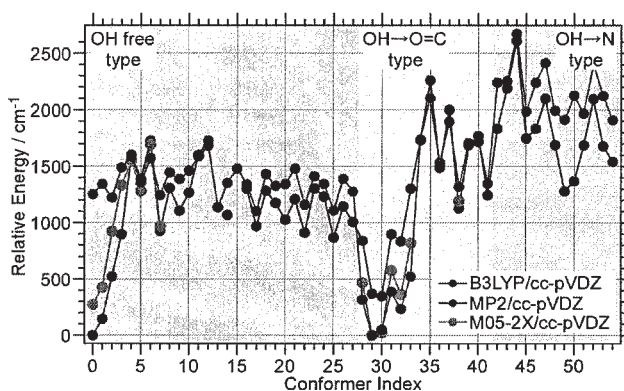


図 1 Z-プロリンのコンホメーションの相対エネルギー値 (ゼロ点エネルギー補正值)

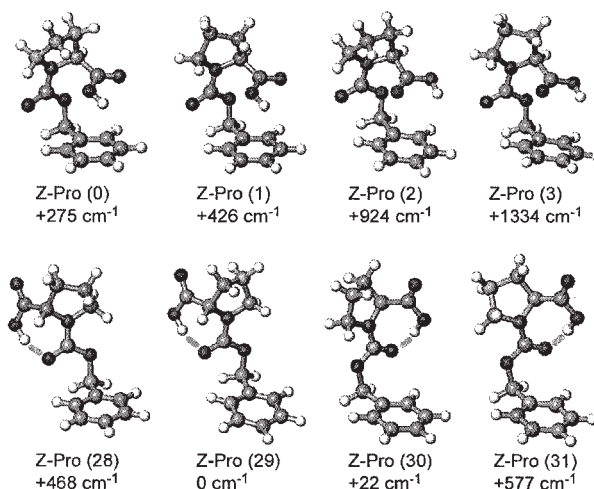


図 2 Z-プロリンの安定構造と M05-2X/cc-pVDZ レベルでの相対エネルギー値 (括弧内の数字は図 1 のインデックスを示す)

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

Interaction, drug resistance, and spectral analysis for important proteins of infectious diseases by molecular orbital calculation and molecular dynamics simulation

○川下 理日人（大阪大学大学院薬学研究科、大阪大学微生物病研究所）

1 研究目的、内容

近年、新興・再興感染症が種々問題となっている。この問題に対して、申請者は分子動力学法やドッキングスタディなどを用いた計算科学的アプローチによりその解決を試みている。現在は主として薬剤耐性に着目し、その変異予測・変異後の構造予測などを中心に研究を行っている。また、感染症ではその診断が重要であり、最近、近赤外スペクトルによる予想が行われている。申請者らは量子化学計算を行うことで、その近赤外スペクトルの吸収体を予測することにより、その診断に寄与できると考えている。

具体的な研究内容は以下の通りである。

- (1) 量子化学計算を活用した種々の蛋白質のスペクトル予測
- (2) FMO 計算を利用した蛋白質間相互作用解析
- (3) トランスポーターの分子動力学法による薬剤透過性の変化観測

2 研究方法、計算方法

(1) 量子化学計算を活用した種々の蛋白質のスペクトル予測

現在共同研究を行っている大阪大学微生物病研究所の作道は、近赤外線を用いてプリオン蛋白質の構造変化を実験的に明らかにした。今回、申請者は作道との共同研究により、量子化学計算を用いた近赤外スペクトルの予測を行い、先の実験結果とどの程度一致するか、およびどのような補正を加えれば精度良くその予測が可能となるかを考察する。これが首尾よく行けば、他の病原体蛋白質においても同様の手段が適用でき、感染症の迅速な治療などに貢献できると考えている。

今回の計算では、プリオン蛋白質 (PrP) のうち、近赤外線吸収の鍵となる PrP (106-126) の配列を用いた。ここから MOE2007 にてランダムコイルを作成し、Stochastic Conformation 探索により得られた安定配座を上位 10 種類使用した。このプリオン蛋白質に対して、MOPAC 2009 にて構造最適化 (PM6) を行った後、本センターの Gaussian09 を用いて非調和振動解析を行った。基底関数は STO-3G、その他のパラメータとして、Freq=(Anharmonic, noraman)を加え、計算を行った。

(2) FMO 計算を利用した蛋白質間相互作用解析

我々はこれまで HIV gp41 の分子動力学計算を用いて、gp41 中に存在する N-heptad repeat (HR) と C-HR との相互作用解析を行い、この情報をもとに N-HR とより強固な相互作用を有する抗 HIV 活性を有する新規 C-HR 誘導ペプチドの探索を行っている。共同研究者により報告されている C-HR 類似ペプチドは、その配列によ

り活性が異なっているため、それぞれ今回本手法の拡張として、N-HR と C-HR との相互作用に関するより詳細な情報を得るために、GAMESS の FMO 法を用いた蛋白質間相互作用計算を行った。

今回の解析では、Gp41 C-HR の配列として、野生型由来である C34-B1、最も活性の弱い C1、最も活性の強い E の三種類を用いた。これらの平衡構造は既に分子動力学法を用いて計算済みであり、FMO 計算ではそれらの中での最安定構造を用いて計算を行った。FMO 計算には gamess2009 を使い、マシンは altix の 64cpu を使用した。また、基底関数として、HF/6-31g および HF/6-31g*を用いた。

(3) トランスポーターの分子動力学法による薬剤透過性の変化観測

(1)、(2) の計算のみで制限時間を超過したため、未実行である。

3 研究成果

(1) 量子化学計算を活用した種々の蛋白質のスペクトル予測

まず、先の検討で得られた最安定配座を用いて、Gaussian09 (HF/STO-3G) にて非調和振動解析を行ったところ、前年度同様 72 時間の計算を繰り返しても計算は終了しなかった。今後は、計算時間の削減法を模索すると共に、特別利用キューの利用を含めた長時間計算により解決を試みる予定である。

また、計算が首尾良く終了した際は、上位 10 種類全てに対して同様の検討を行い、それらの結果と実験結果を比較することにより計算と実験との差を議論する。さらに可能であれば、さらに上位の基底関数を用いて同様の計算を行っていきたいと考えている。

(2) FMO 計算を利用した蛋白質間相互作用解析

基底関数として HF/6-31g を用いた計算では、各々約 13 時間で終了した。この結果を用いて、PIEDA を行ったところ、C34-E では PIEDA が可能であったが、C34-B1 および C1 では、PIEDA が記録されておらず、解析が不可能であった。この点に関しては、原因の調査を行っているところである。一方、HF/6-31g*で同様の計算を行ったところ制限時間内に終了しなかった。それゆえ、こちらに関しては次年度引き続き検討予定である。

計算終了後、相互作用面に着目して C34-E の PIEDA を行ったところ、トリプトファンとスレオニンとの相互作用を始め、いくつかの興味深い相互作用がみられた。今後は他のペプチドでも同様の解析を行い、相互作用様式と活性との相関について、分子内相互作用の影響も踏まえながら検討していきたい。

(3) トランスポーターの分子動力学法による薬剤透過性の変化観測

(1)、(2) の計算のみで認可制限時間を超過したため、未実行である。

4 発表、出版実績または予定

FMO 法による計算結果がまとまり次第、学会等に発表予定である。

ゼオライト細孔内に捕捉されたホルムアルデヒドの安定化現象

およびその反応性に関する理論化学的研究

A Computational Study on Stability and Reactivity of Formaldehyde Encapsulated in Zeolite

○尾中 篤（東京大学大学院総合文化研究科）

1 研究目的

ホルムアルデヒド (HCHO) は有機合成化学において重要な化合物である。しかし非常に重合しやすく単離および保存は困難である。

当研究室では、このように不安定な HCHO の単量体を、結晶性のアルミノケイ酸塩であるフォージャサイト型ゼオライト (図 1) の細孔内で長期間保存でき、さらに反応へ利用可能であることを発見した。また、アルミニウム (Al) の含有量の異なる Na 型フォージャサイトである NaY と NaX (それぞれ Si/Al=2.7, 1.5) に収着された HCHO (それぞれ HCHO@NaY、HCHO@NaX) のカルボニル炭素が、NMR において異なる化学シフト値を示すことを見出した (図 2)。

このようにゼオライトは小分子の反応性制御において重要な役割を果たし、様々な不安定小分子の保存や活性化への応用が期待できる。故に反応性制御におけるゼオライトの役割を理論的に解明することは大変興味深いテーマである。本研究では、NaY の細孔における HCHO の安定保存現象と、HCHO@NaY と HCHO@NaX の示す異なる ^{13}C NMR 化学シフト値について理論的な解明を試みた。

2 研究方法、計算方法

計算には Gaussian 03 を用いた。ゼオライト系のモデルとしては、フォージャサイトの周期的な構造から活性点と考えられるカチオンサイトを中心とした 10T クラスターモデルを構築した (図 3)。

3 研究成果

3.1 HCHO の長期安定保存

HCHO の不安定性はその自己重合の容易さに由来すると考えられ、長期間の安定性を HCHO の多量化平衡としてモデル化した。細孔内に存在しうる多量体としては三量体 (1,3,5-トリオキサン) を取り上げた。ナノ空間系としてはカチオンサイトが分散した NaY を想定した (図 4)。

気相ではこの平衡は三量体側に傾いている ($\Delta G < 0$)。これはエンタルピー項において三量体生成が非常に

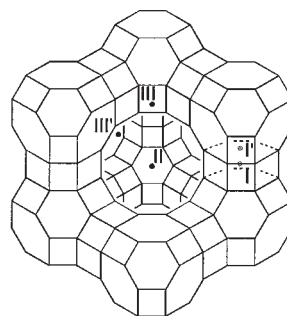


図 1. フォージャサイトの細孔とカチオンサイトの位置

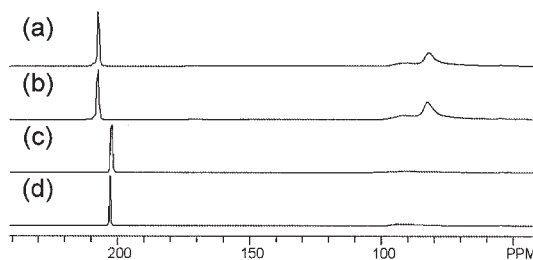


図 2. HCHO@zeolites の ^{13}C MAS NMR

(a) HCHO@NaX, (b) HCHO@NaX (50 日保存),
(c) HCHO@NaY, (d) HCHO@NaY (50 日保存).

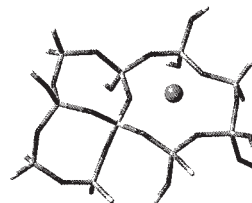


図 3. 10T クラスターモデル

有利である為であり ($\Delta H \ll 0$)、実際常温において三量体は安定で単離可能な化合物である (図 4, “Gas Phase”)

一方、細孔内すなわち吸着状態では (図 4, “Adsorbed Phase”)、エンタルピー項に吸着エネルギーの差分の項 (ΔE_{ads}) が加わる。この項は吸着分子の数が多い系に有利な項であり、これによりエンタルピー項における三量体の優位性が大きく減じられ ($\Delta H \sim 0$)、平衡は単量体側へと逆転する ($\Delta G > 0$)。

以上から、気相では多量体に大きく有利なエンタルピー項が、カチオンサイトへの吸着エネルギーによって大きく減じられる為に、吸着状態では単量体有利へと平衡が逆転することが示され、それ故にゼオライト細孔内で HCHO の単量体が長期間安定に存在できると考えられる。

3.2 HCHO@NaY および NaX の化学シフト値の違い

NaY と NaX の違いは Al 含有量であり、それにより各カチオンサイト (図 1) 上の Na^+ イオンの存在数と局所的な Al の存在数が変化する。そこで 10T モデルからサイトの種類 (II, III' サイト) と近傍の Al 数 (1~3) の異なるモデルを構築し、サイトの安定性、電荷、吸着エネルギー、NMR 化学シフト (GIAO) を計算した。

傾向として II サイトと比較して III' サイトは不安定で、より陽性、吸着エネルギーも大きく、吸着した HCHO の C=O をより大きく分極させることがわかった (それぞれ $\delta_c = 202 \text{ ppm}$, 212 ppm)。また、II サイト周辺の Al 数の増加は、Na 上の正電荷の減少および HCHO の O 原子との反発の増加により、相互作用の低下につながる事がわかった。

以上から HCHO@NaY と HCHO@NaX の示す NMR 化学シフト値の違いは、主要な吸着サイトの違いによるものと結論した。すなわち HCHO は、NaY においては主に II サイトに、NaX においては III' サイトに優先して吸着されると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

- 査読付き論文

- 1) Okachi, T.; Onaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2306.
- 2) ★ Tomita, M.; Masui, Y; Onaka, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 652.

- 口頭発表

- 1) ★ 富田満, 増井洋一, 尾中篤 “フォーチャサイト型ゼオライト細孔によるホルムアルデヒドの安定捕捉に関する計算化学的考察”, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月, 宮崎大学.

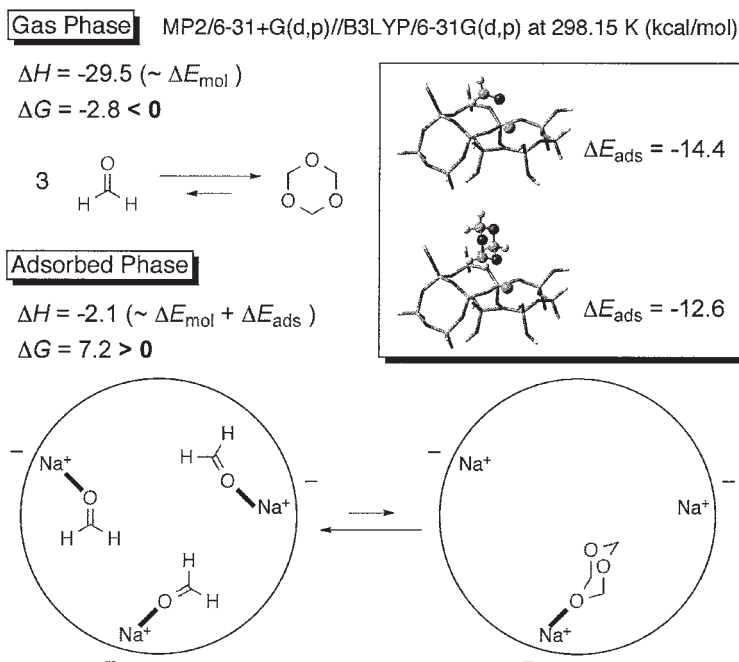


図 4. 気相および NaY 細孔内における HCHO の多量化平衡

アセン架橋オリゴポルフィリンの電子構造

Electronic structures of oligoporphyrins bridged with acene units

○魚山 大樹、宇野 英満（愛媛大院理工）

1 研究目的、内容

高度に共役拡張したオリゴポルフィリンは、その大きな分子サイズや比較的酸化還元反応に安定なことから分子ワイヤや分子ドットなどナノテクノロジー分野での応用が期待されている。しかし、共役拡張型ポルフィリン類はその平面構造から一般的な有機溶媒に対する溶解性が極めて低く、合成や精製が困難である。申請者の研究室では有機溶媒に対する溶解性の高いビシクロ[2.2.2]オクタジエン縮環ポルフィリンを合成し、加熱による逆 Diels-Alder 反応を用いて、従来は溶解性の問題などから合成が困難であったポルフィリン誘導体の高純度合成に成功している。本申請では、逆 Diels-Alder 反応を用いて合成したベンゼン架橋ポルフィリン 2 量体、3 量体、4 量体、及び 5 量体のポルフィリンユニットの増加に伴う電子状態の変化について考察を行った (Figure 1)。

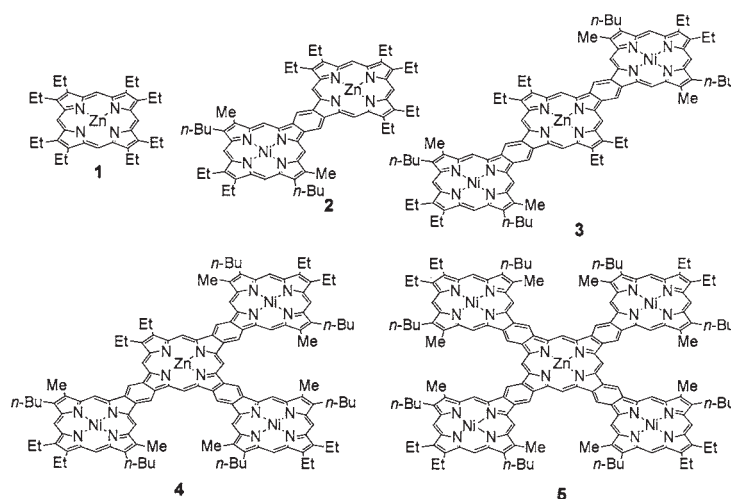


Figure 1. Octaethylporphyrin 1 and Oligoporphyrins bridged with benzene units 2-4.

2 研究方法、計算方法

化合物の構造最適化は、Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-31(d)-LanL2DZ で行った。TD-DFT 計算は B3LYP/3-21(d)-LanL2DZ で行った。

3 研究成果

ベンゼン架橋ポルフィリン 2-5 の紫外可視吸収スペクトルを Figure 2 に示す。ベンゼン架橋ポルフィリンは、ポルフィリンユニットが増えるにつれて最長波長側の吸収 (Q 帯) は、634 nm (2 量体), 677 nm (3 量体), 714 nm (4 量体) と約 40 nm ずつの長波長シフトが観測され、5 量体では 762 nm に達した。その際、Q 帯の吸収の強度の増大が見られた。TD-DFT 計算を用いて、ベンゼン架橋ポルフィリンの特徴的な

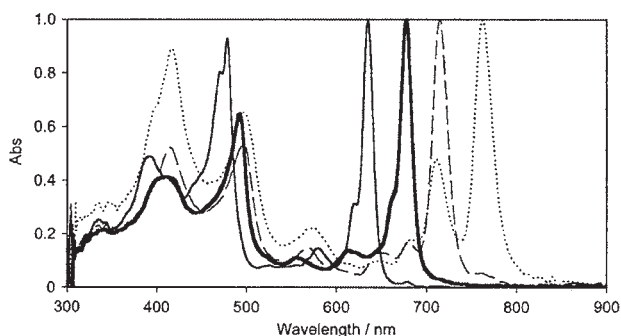


Figure 2. UV-vis spectra of oligoporphyrins 2 (solid line), 3 (bold line), 4 (broken line), and 5 (dotted line).

Q 帯の遷移の帰属を行った。

ポルフィリンの単量体は、非常にエネルギーの近い HOMO/HOMO-1 と x 軸及び y 軸方向に分子軌道の広がりを持つ縮退した LUMO/LUMO+1 を持つことが知られている。ベンゼン架橋オリゴポルフィリンの占有軌道において、単量体では擬似縮退している HOMO/HOMO-1 は、ポルフィリン 2 量体以上では β 位のベンゼン環を介して相互作用し、HOMO のレベルの上昇がおこり HOMO-1 以下の軌道とは大きなエネルギーの差が生じていた。ベンゼン架橋オリゴポルフィリンの非占有軌道において、ポルフィリン環が x 軸方向に直線状に並んだ 2 量体と 3 量体は、x 軸方向に分子軌道が広がった LUMO のエネルギーの低下が見られた。さらに、テトラマーとペンタマーは、y 軸方向にも分子軌道の広がりを持っていた(Figure 3)。この結果、x 軸方向に強い遷移双極子モーメントを持つ直線状に並んだダイマーとトリマーの Q 帯の要素は HOMO→LUMO 一電子遷移、y 軸方向にも強い遷移双極子モーメントを持つテトラマーとペンタマーの Q 帯の要素は HOMO→LUMO と HOMO→LUMO+1 の一電子遷移となり、構成成分が違ふものの Q 帯の吸収強度が増大することがわかった(Table 1)。

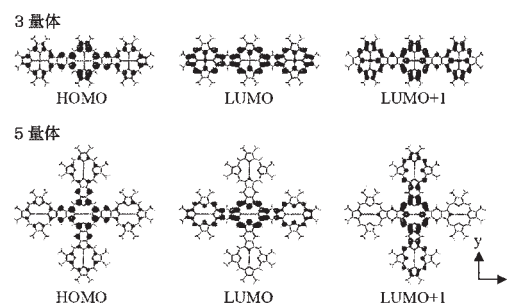


Figure 3. MOs of trimer and pentamer.

Table 1. Calculated wavelength (λ), single excitation energies (E), oscillator strength (f), and configurational composition of oligoporphyrins 2-5.

States	nm	E / eV	f	composition	
dimer					
1	559	2.22	0.4403	H-3→L+1 (4%) H-1→L+2 (11%)	H-1→L+1 (8%) H-0→L+0 (72%)
2	559	2.22	0.0475	H-3→L+0 (4%) H-1→L+4 (4%)	H-1→L+0 (21%) H-0→L+1 (60%)
trimer					
1	606	2.05	1.2879	H-2→L+1 (8%) H-0→L+0 (82%)	H-2→L+3 (3%)
2	592	2.09	0.0784	H-2→L+0 (19%) H-0→L+1 (73%)	H-2→L+7 (3%)
tetramer					
1	640	1.94	1.1584	H-3→L+1 (8%)	H-0→L+0 (84%)
2	634	1.96	0.4629	H-3→L+0 (10%)	H-3→L+10 (2%)
pentamer					
1	681	1.82	1.0577	H-4→L+1 (7%)	H-0→L+0 (86%)
2	678	1.83	1.0779	H-4→L+0 (7%)	H-0→L+1 (85%)

4 発表、出版実績または予定

★H. Uoyama, K. S. Kim, K. Kuroki, J. -Y. Shin, T. Nagata, T. Okujima, H. Yamada, N. Ono, D. Kim, H. Uno, “Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units”, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4063-4074.

★S. Bhattachayra, P. Mukherjee, M. Furukawa, A. Fujimoto, H. Uoyama, N. Komatsu, H. Uno, “Synthesis, Photochemical Investigations, and Crystal Structure for the Supramolecular Complexes of a Designed Bisporphyrin with C₆₀ and C₇₀” 投稿中

★魚山大樹・永田央・奥島鉄雄・山田容子・宇野英満「ベンゼン架橋ポルフィリン 5 量体の合成と物性」日本化学会西日本大会 1L-03 松山 (2009 年 11 月) 口頭発表

本研究は、平成 21 年度自然科学研究機構分子科学研究所ナノテクノロジーネットワーク「中部地区ナノテク総合支援：ナノ材料創製加工と先端機器分析」による協力研究 (課題番号:B101) の 1 つとして行った。

分子軌道計算を用いた結晶構造の予測

Prediction of crystal structure by using MO calculation

○山門 英雄、時子山 宏明（和歌山大学システム工学部）

1 研究目的、内容

任意の原子や分子が、どのような結晶構造をとるのかを予測することは、今日まで完全には解決されていない科学上の問題の一つである。この問題の解決の難しさは主に以下の3点を挙げることができる。

1. 原子や分子の間の相互作用ポテンシャルの正確なモデル化
2. 固体を構成する分子の変形や結合の組み換え(化学反応)を起こしうることへの対応
3. 無数の局所的安定構造(local minimum)が存在しうることへの対応

本研究では、*ab initio* 計算を用いることにより上記問題1を、そして2004年に大野、前田によって開発された超球面探索法¹⁾(SHS法: Scaled Hypersphere Search algorithm)を適用することにより上記問題2, 3を克服し、結晶構造予測について解決策の一つを提示することを目指すものである。

2 研究方法、計算方法

SHS法は、反応座標中での平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)を、効率よく芋蔓式に探索していくことが可能な手法で¹⁾⁻³⁾、これまで分子やクラスター、最近では巨大分子に対しても適用されはじめている。本研究では、SHS法を固体構成要素の原子座標に対してと同様に、“結晶の格子ベクトル”に対しても適用することにより、結晶の平衡構造や遷移構造を探索することを実現しており、プログラム本体は、SHS法の開発者であり、また筆者らの共同研究者である前田、大野（豊田理化学研究所）が開発したものを使用した。結晶の1周期内に含まれる原子数が N 個の場合、SHS法の参照調和関数として、 $(3(N+3)-6)$ 個の基準座標とそれらの固有値を用いている。また現在格子ベクトルをあたかも一つの原子のように扱って計算しているため、それに与える質量相当の値には任意性がある。なお、今回、系の種々の構造における単位格子あたりの全エネルギーの計算には、周期的境界条件を適用可能なGaussian03、若しくはGaussian09を使用した。

1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277

2) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742

3) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933

3 研究成果

計算を実行した具体例として、単位格子内にホウ素原子2個、窒素原子2個をランダムに置いた構造から出発してこれまでに到達した平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を図1に示す。これらの平衡構造は、実際に存在が知られている複数種類の窒化ホウ素(BN)の結晶構造に対応している。またイオン結晶を扱った場合の例として、単位格子内にLi原子、F原子各2個をランダムに置いた初期構造から出発して得られた平衡構造(EQ0)を図2に示す。この構造も、実際に存在するフッ化リチウム(LiF)の結晶構造に対応する。

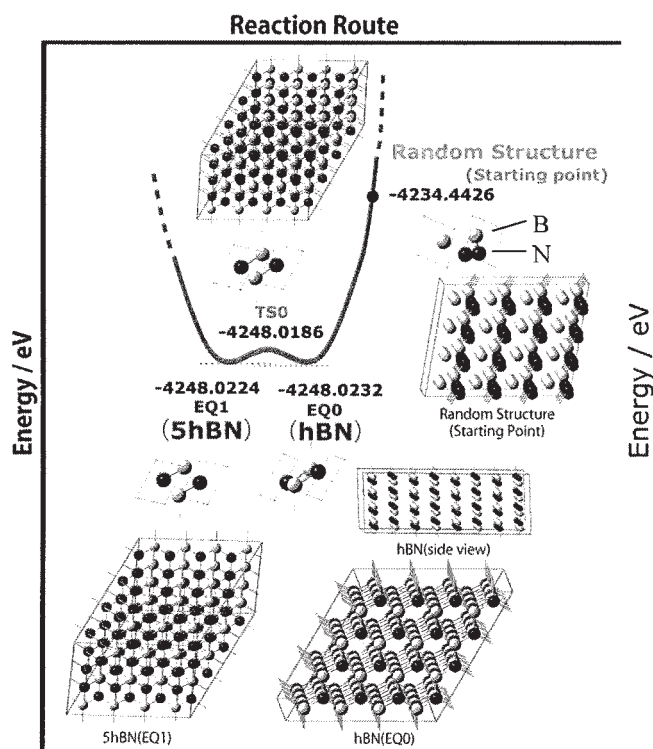


図 1. BN の結晶構造予測
(2B2N/unit; EQ0, EQ1 と TS0 について)

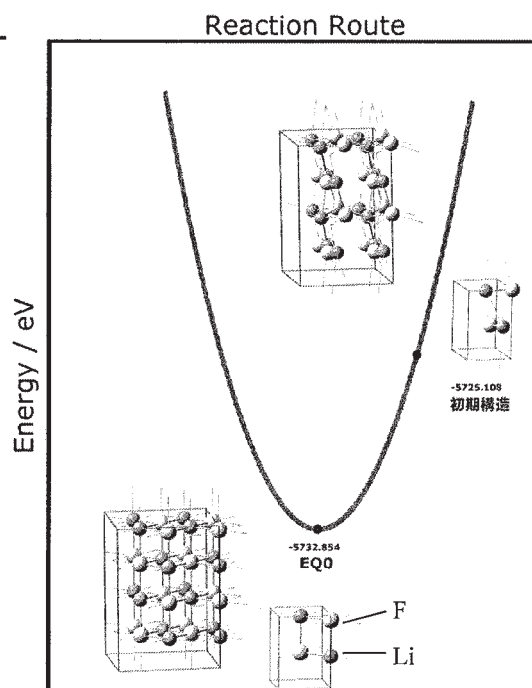


図 2. LiF の結晶構造予測
(2Li2F/unit; EQ0 について)

また、これらの計算の他、他の種類の結晶についての計算の実行や、また上記の研究・計算方法のところで触れた、任意性のある質量相当の数値の計算結果に与える影響や、計算の収束の早さの検討も行っている。結論として、結晶構造予測に SHS 法を適用する本手法は、固体の結晶構造予測（含：複数の平衡構造；つまり結晶多形の予測）に有効であり、また今後計算機性能や分子軌道計算手法の進歩とあいまって、多種の物質の結晶構造予測が可能となってくるものと考えられる。

4 発表、出版実績または予定

共同研究者（前田、大野）と得た成果として、これまで以下の発表を行って来ている。また平成 22 年度にはその結果の精密化などを行った上で、論文としての投稿を予定している。

- ★1) 山門、時子山、前田、大野、第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009 年、2P133
- ★2) 山門、時子山、前田、大野、化学反応経路探索シンポジウム（'09.9.25, 豊田理研）
- ★3) H.Yamakado, H.Tokoyama, S.Maeda and K.Ohno, APCTCC-4 (21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia) abstracts, PP54
- ★4) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年、3E1-42

好冷性マレートデヒドロゲナーゼ： 部位特異的変異導入による低温適応機構の解析

Psychrophilic malate dehydrogenase : analysis of the cold-adaptation mechanisms by site-directed mutagenesis

○茨木 将、老川 典夫（関西大学化学生命工学部）

1 研究目的、内容

既報のマレートデヒドロゲナーゼ(MDH;EC 1.1.1.37)の中で最も好冷性で、熱に不安定である好冷細菌 *Flavobacterium frigidimaris* KUC-1 のマレートデヒドロゲナーゼ(*Ff*-MDH)は、分子量 128 k のホモテトラマーであり、サブユニットの総アミノ酸残基数は 311 である。また、*Ff*-MDH の立体構造は京都大学の藤井等によって既に明らかにされており、密に相互作用したダイマーが会合したホモテトラマーで、ラクテートデヒドロゲナーゼファミリーに分類される。

本研究は、*Ff*-MDH とホモログ酵素である好熱菌 *Chloroflexus aurantiacus* の MDH (*Ca*-MDH)を分子動力学計算によって比較し、好冷性、熱不安定性に関与するアミノ酸残基を推定した。そして、その残基を *Ca*-MDH に保存されている残基に置換することにより、*Ff*-MDH の好冷適応機構を解析することを目的としている。

2 研究方法、計算方法

X 線結晶構造解析で得られた *Ff*-MDH の PDB ファイルを、統合計算科学システム(MOE)により正しい構造に訂正し極小化した後、マンチェスター大学の Bryce 等によって公表されている NAD⁺のパラメータを用いて、四量体構造のまま分子動力学計算(MD)を行った。MD 計算は AMBER8 の sander により 310 k で 2,500 ps の間行った(内、200 ps は昇温)。この結果から、系全体の RMSD 値が安定する 1,500 ps から 2,000 ps の範囲から構造を抽出し、同様に得られた *Ca*-MDH の構造と比較した。また、各残基の α 炭素の B-factor を算出し比較した。それらの結果より、好冷性、熱不安定性に関与するアミノ酸残基を推定した。

推定したアミノ酸残基をそれぞれ対応する残基に置換した変異型 *Ff*-MDH を実際に調製し、変異型酵素の比活性を野生型のものと比較した。変異体に形成させたイオン間相互作用の MD 計算については、上記の計算によって得られた安定構造に変異を導入し、再度 MD 計算(400 ps)を行うことで解析した。

3 研究成果

表 1. 安定構造の比較

	<i>Ff</i> -MDH	<i>Ca</i> -MDH
水素結合*	263/105	253/93
疎水性相互作用*	453/46	404/51
イオン間相互作用*	38/6	38/34
単量体の表面積($\text{\AA}^2$)	13559.344	14728.906
サブユニット間の接着面積($\text{\AA}^2$)	6780.853	7801.651

*結合は“分子内相互作用の数/サブユニット間相互作用の数”と表示。

分子動力学計算によって得られた *Ff*-MDH 及び *Ca*-MDH の構造を比較した結果、分子内疎水性相互作用においては *Ff*-MDH の方が多いが、サブユニット間のイオン間相互作用は *Ca*-MDH の方が多いことが明らかとなった(表 1、図 1)。また、単量体の表面積及びサブユニット間接着面積は共に *Ca*-MDH の方が広い

ことが明らかとなった(表 1)。これらのことから、*Ff*-MDH は *Ca*-MDH に比べて、単量体単位ではより強固でコンパクトな構造であるが、サブユニット間の相互作用は緩いと考えられる。*Ff*-MDH 及び *Ca*-MDH の

B-factor を比較した結果、*Ff*-MDH において全てのサブユニットが相互作用する境界面の残基がより柔軟であり、*Ca*-MDH はモバイルループ等の溶媒と面する残基がより柔軟であることが明らかとなった(図 2)。

本研究では、サブユニット間のイオン間相互作用に関与する残基に注目し、好冷性、熱不安定性に関与するアミノ酸残基を推定した。注目した残基は活性部位付近に存在する Gln47、上記で示した境界面の Arg22 及び Gly23、Thr52、Asn165、Gln244、Lys246 である。これらと対応する *Ca*-MDH の残基は、それぞれ Glu48、Lys24、Glu25、Glu53、Glu165、Lys244、Arg246 である。*Ca*-MDH では、Glu48 は基質認識残基である ChainB の Arg151 とイオン間相互作用を形成し、Lys24 は ChainB の Glu53、Glu25 は ChainC の Lys244、Glu165 は ChainD の Lys244、Arg246 は ChainD の Asp166 と相互作用していた(図 3)。

これらのことから、Q47E MDH 及び R22K/T52E MDH、G23E/Q244K MDH、N165E/Q244K MDH、K246R MDH を実際に調製し、*Ff*-MDH にサブユニット間のイオン間相互作用を形成させた。コンピュータ上でこれらのイオン間相互作用を確認した結果、分子動力学計算させた 400 ps 中、5 つの変異型酵素はイオン間相互作用を維持し続けた。これら変異型酵素の比活性を測定した結果、野生型酵素と比較して、Q47E MDH 及び R22K/T52E MDH、N165E/Q244K MDH では比活性の減少が明らかとなった。また、G23E/Q244K MDH 及び K246R MDH では低温域での比活性の減少、中温域での比活性の上昇が明らかとなった。これらの反応性の減少から、サブユニット間のイオン間相互作用は好冷性に関与していることが示唆される。しかし、これら全ての変異型酵素において熱耐性の減少が確認されており、今後さらに詳細に検討していく必要がある。

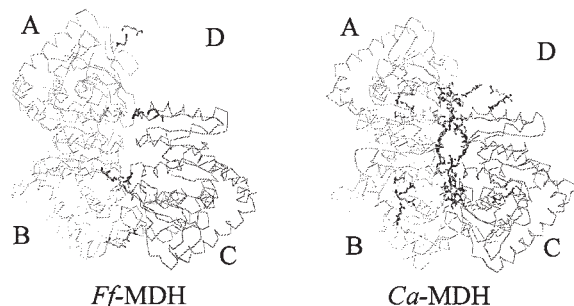


図 1. サブユニット間のイオン間相互作用に関与する残基のみを Stick 表示した安定構造

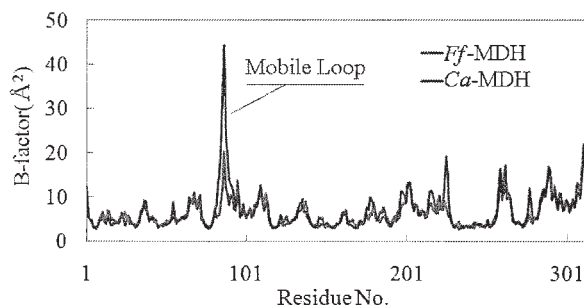
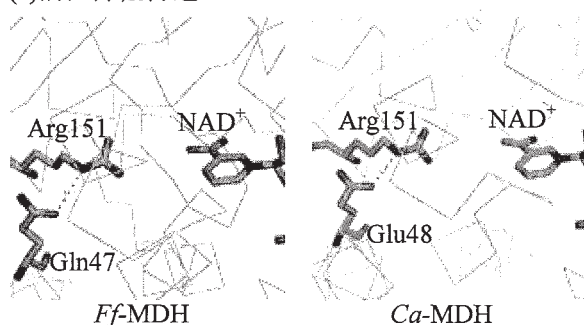


図 2. B-factor

(a)活性部位付近



(b)全てのサブユニットが相互作用する境界面

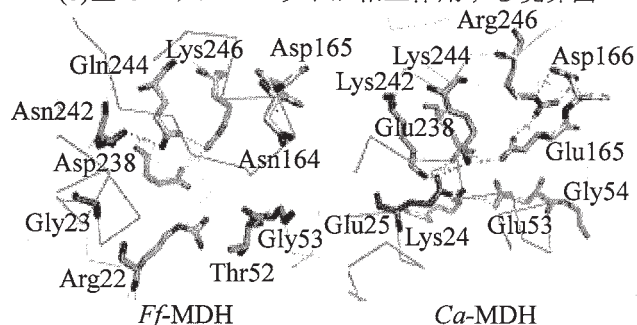


図 3. サブユニット間の注目したイオン間相互作用部位の比較

4 発表、出版実績または予定

Oikawa T., Yamamoto N., Shimoke K., Uesato S., Ikeuchi T. & Fujioka T. (2005) *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **69**(11), 2146-54

第 82 回日本生化学会大会ポスター発表(4P-806), 茨木将, 藤井知美, 畑安雄, 老川典夫(2009)生化学, **81**(9), 414

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（慶應義塾大学理工学部）

1 研究目的、内容

1980年代からいわゆるメゾスコピック系と呼ばれる分野が盛んに研究されてきた。更にここ数十年では半導体製造技術の進展に伴いメゾスコピック系で取り扱う長さスケールであるサブミクロンよりも格段に小さな原子スケールでの構造制御が求められつつある。本研究の目的は、このように系の形状が微細化していくときに、どのような電子状態の変化が生じるかを系統的に調べることである。その中でも特に半導体薄膜がその厚さの減少に伴い、電子の輸送特性を端的に表す物理量である有効質量がどのように変化していくかに焦点をあてた。結論から言えば、ある種のパラメタ（結晶方位、薄膜厚さ、歪）の組み合わせでは、有効質量が発散することを示した。ここでの発散は、全方向ではなくある特定の方向でのみであるが、これにより例えば電子伝導の方向が制限されるなど、輸送特性には大きな影響を与えると期待できる。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。

2 研究方法、計算方法

今回の報告では、これまでの薄膜モデルを用いて密度汎関数法により導出した電子構造（バンド構造）の性質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。そのために、第一原理 k, 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、零点エネルギーモデルに基づく近似式から導かれる結果と比較した。第一原理 k, p 摂動法については、Pickard & Payne (Phys. Rev. B vol. 62 4383 (2000)) に従った。但し、この論文では行列要素計算に数値微分を用いているため高次微分の精度が保障されない。この欠点を回避するために本研究では解析的に行列要素を計算する工夫を行った（出版：J. Yamauchi, J. Comp. Theor. Nanoscience 参照）。比較対照のスラブモデルを用いた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 等に関しても検討を行った。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 20.25 Rydberg で、sampled k 点は $8 \times 8, 8, 8, 4 \times 8$ 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

昨年度までに前節で述べたようなパラメタ領域の薄膜について様々な物理量を計算し解析を行った。その結果、物理量の膜厚依存性の定性的な振る舞いについて、薄膜ではなくバルクの性質から推定できるのではないかという予想が得られた。これを示すために、零点エネルギーモデルを基に各物理量について、バルクからの変位について Taylor 展開を行い、薄膜時における物理量を膜厚ならびにバルクのバンドの高次微分で表現することができた。この展開式の詳細については、たとえば前年の報告書を参照されたい。結果は予想通り、ほとんどの場合に、物理量の定性的挙動はバルクの性質から説明できることを実証できた。種々の物理量について検証を行ったが、劇的な定性的変化を示す縦方向有効質量について結果を紹介する。図 1 に<111>ならびに<110>方向閉じ込め時における縦方向有効質量を二つの異なる方法で計算した結果をプロットした。二つの方法とは上記の k.p 法を使ったモデル計算法ならびにスラブモデルを使って密度汎関数法 (DFT) により直接的に求める方法である。尚、閉じ込め厚さは 3nm に設定した。図から明らかなように、二つの異なる方法で求めた結果は非常に高い正の相関をもちほぼ線型である。DFT 計算で非常に大きな有効質量を示すデータがはずれ値となっているが、この理由は明らかで、有効質量が発散する効果はバンドの局所的な性質からだけでは説明できず、上記の零点エネルギーモデルの限界を越えていることに起因する。以上から薄膜における物理量の膜厚依存性がバルクの性質から予測できることが示された。

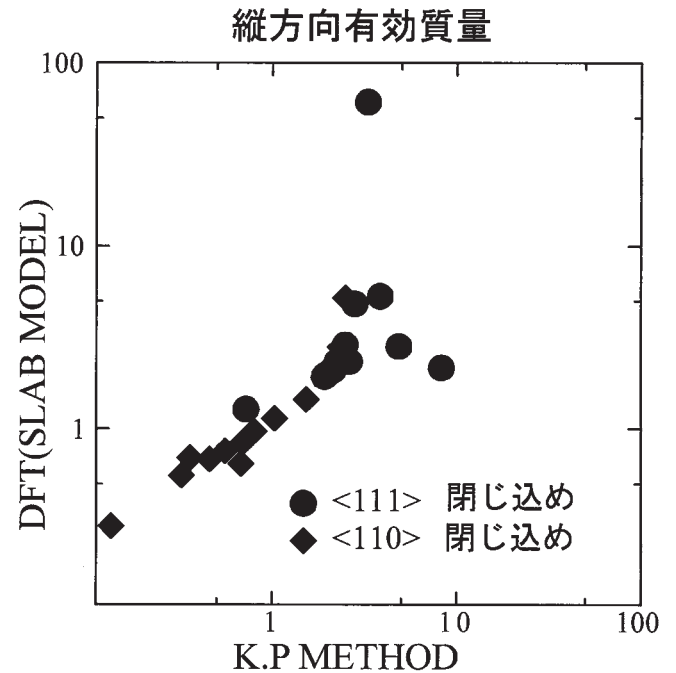


図 1 k.p 法ならびに密度汎関数法で計算した縦方向有効質量の対応

4 発表、出版実績または予定

発表：

- ★ J. Yamauchi, "Effective mass anomalies in strained silicon thin films", American Physical Society 2010 March Meeting (Portland, U.S.A.) (2010/03/19).
- ★ 山内 淳、「Si 中の多面体 B クラスターの第一原理的研究」日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25)。

出版：

- ★ J. Yamauchi, "Qualitative prediction of Conduction Band Valley Profile in Silicon Thin Films from Bulk Properties by Density Functional k.p Perturbation Theory", J. Computational and Theoretical Nanoscience vol. 6 pp.2559-2566 (2009).
- ★ J. Yamauchi, "Qualitative prediction of the confinement effect in the effective mass using a density functional k.p perturbation calculation", Proc. of the 29th International Conference on the Physics of Semiconductors (to be published).

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 二核銅錯体の電子構造

昨年度報告したように、二核銅錯体の典型的な分子である、酢酸銅一水化物の電子状態を DFT 法で研究して、磁性と電子スペクトルについて、新しい解釈を出したが、芳香族カルボン酸を配位子とする分子で、配位子と金属原子の間での、電子移動スペクトルの存在について、実験を行い、その帰属を明らかにする目的で研究した。

1.2 化学発光過程における電子移動

三種類のオキシドフェニル置換ジオキセタンについて、これと関連する化合物の化学発光効率が、置換基の位置によって、大きく変化する理由を、化学発光過程における電子移動過程によるものと考えてその詳細を、明らかにすることを、目指した。

2 研究方法、計算方法

Gaussian G03 の DFT 法を主に使用したが、場合によっては、G98 の結果も必要であった。励起状態の解析には、TDDFT 法を用いた。

3 研究成果

3.1 二核銅錯体の電子構造

配位子に芳香族環をもつカルボン酸銅錯体として、4 個のアントラセンカルボン酸が二核の銅に配位した分子を合成して、X 線結晶構造解析を行い、一方でこの構造の最適化構造を DFT 法で計算して、両者が一致することを、確認した上で、一重項状態と、三重項状態のエネルギー差を計算して、磁化率の実験から得られる、両状態のエネルギー差と比較して、定性的には、一致することを確認した。一重項状態が安定であるので、この分子の低温 (77 K) でのスペクトルは、一重項状態状態のものであると考えられる。これに対して、室温でのスペクトルは、三重項状態の寄与がある。そこで両スペクトルを次の図の右側のスペクトルと比較すると、三重項由来のバンドが 500 nm 付近にあることが、わかる。この二つの状態について、最適化された構造で、TDDFT 計算を行って、図の左の結果が得られた。その内容を調べると、三重項状態で、500 nm 付近、一重項状態で、450 nm 付近の吸収帯は、配位子であるアントラセン環から、二核の銅の軌道への、電荷移動スペクトル (LMCT) であることが、示された。金属イオンから、芳香環への MLCT バンドの報告はあるが、逆方向の CT band は、これまでにあまり報告がない。TDDFT 法は、金属錯体についても、きわめて有用である。

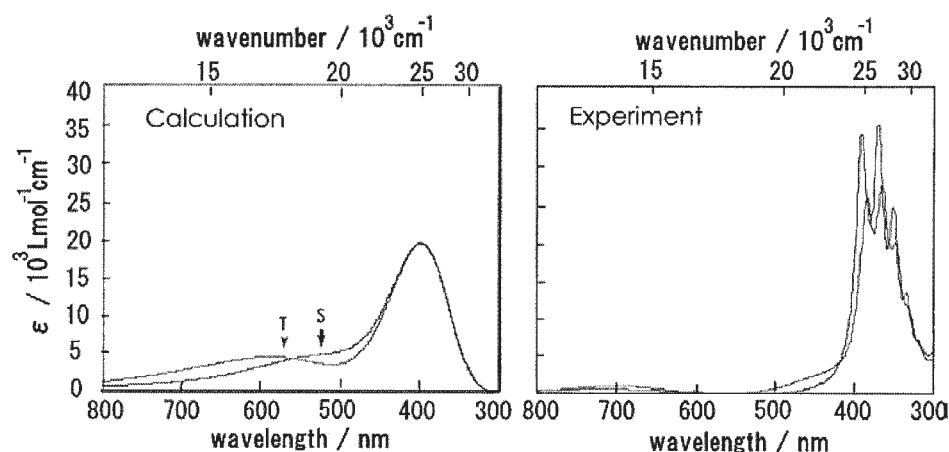
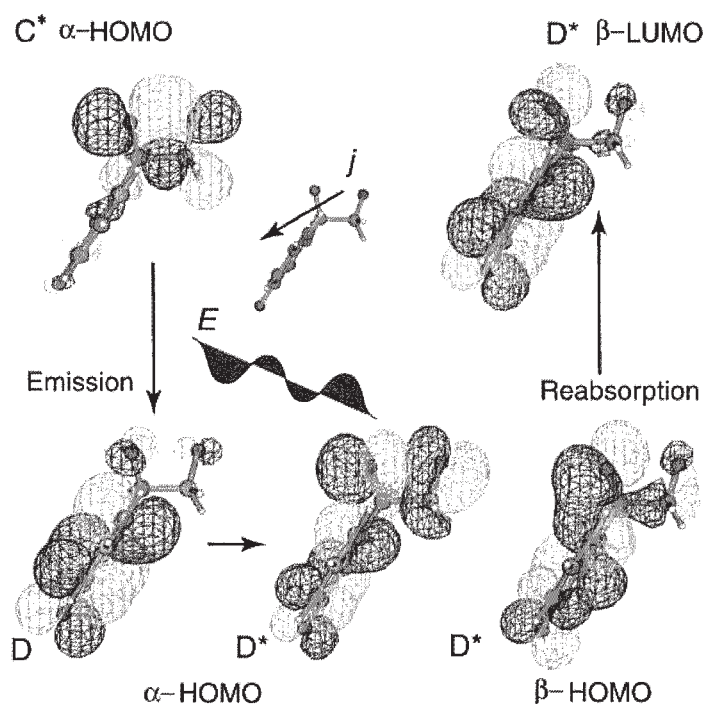


図1 $\text{Cu}_2(\text{Anthracene carboxylate})_4$ の電子スペクトル 左側は計算結果、右側は実験結果。赤線は室温、青線は低温のスペクトル

3.2 化学発光における電子のゆらぎ

オキシドフェニル 1, 2, -ジオキセタンが、分解して化学発光をおこす途中の過程で、HOMO にある電子が、LUMO に上がる過程が含まれる。これがどういうメカニズムによるのかが、もっとも大きな問題である。DFT 法により、遷移状態と、その後の分解過程を計算することによって、反応の途中で、電子の揺らぎがおこり、次の図のように分子内で光の放射と吸収が引き続き起こって、電子が励起状態にあげられることが示された。



発表、出版実績または予定

- ★ (1) M. Kyuzou, W. Mori and J. Tanaka , Electronic structure and spectra of cupric acetate mono-hydrate revisited *Inorganica Chimica Acta*, 363, (2010) 930-034.
- ★ (2) C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, Intramolecular charge/electron transfer chemiluminescence mechanism of oxidophenyl-substituted 1,2-dioxetane , to be published.

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、藤 秀義、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、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) アミロイドβタンパク質の神経細胞膜への凝集沈着機構、ならびに(b) HIV-1 プロテアーゼの薬剤耐性機構という項目について、理論的解析を行った。

2 研究方法、計算方法

計算は、主に分子動力学法を用いた。分子動力学計算プログラムには、NAMD2.6 ならびに AMBER9 を利用した。また計算に必要な力場パラメーターを得るために、密度汎関数法 (DFT 法) により、溶媒和近似を適用して、分子中の各原子の電荷を算出した。この時、ライブラリープログラムとしては Gaussian03 を利用した。

3 研究成果

3.1 アミロイドβタンパク質の神経細胞膜への凝集沈着機構の解析

生命の基本単位である細胞は、細胞膜によって外界から隔てられ、特異な反応場を形成している。薬物受容体の多くも、細胞膜上に存在しており、細胞膜の影響なしには、その機能を発揮することはできない。糖鎖は、細胞膜やタンパク質表面に結合し、様々な機能を付加している。このような生体膜の分子動力学シミュレーションにおいて、精密な初期構造を構築することが、実験結果を反映するために必須である。生体膜は、多種の脂質の混合物であり、表裏で脂質が非対称な組成で分布している、性質の似た脂質がクラスターを形成する、糖鎖は分岐した構造を持つ、糖が結合した糖脂質が存在する、などの特徴を持つ。また生体分子の動的振舞いは、イオン濃度などの周囲の環境に大きく影響を受ける。本研究では、糖脂質二重膜に関して緻密に作成した構造モデルを用いてMDシミュレーションを実行した。

糖脂質分子の1つであるGM1ガングリオシドは、アミロイドβタンパク質の凝集に関与すると報告されてい

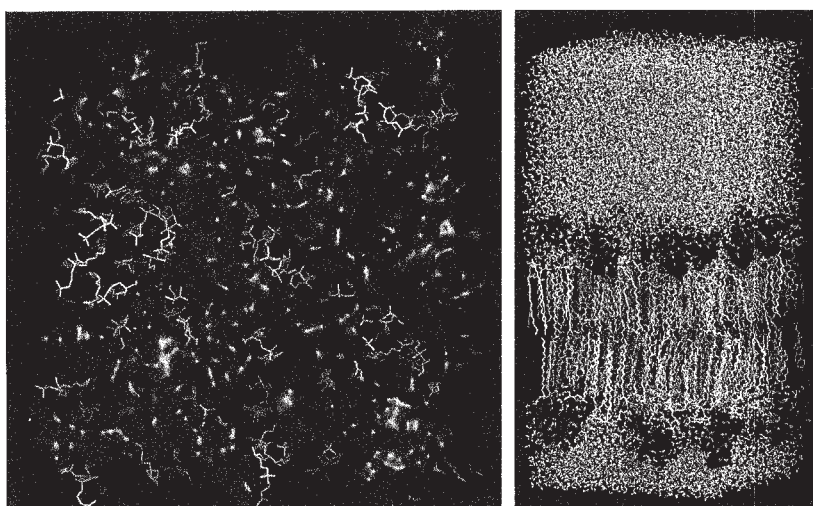


図1 : GM1/SM/Chol = 20 : 40 : 40 の比率で GM1 ガングリオシドを含んだモデルで 100nsMD シミュレーションを実行した後の糖脂質二重膜の構造。(左)表面図。GM1 ガングリオシドを青球表示。クラスター形成が確認できる。(右)側面図。水分子も表示。

る。アミロイドβタンパク質の生体膜表面への吸着凝集は、アルツハイマー病やダウン症などの脳神経疾患の原因と考えられている。実験では、GM1ガングリオシド20%にフォスファジルコリン(POPC)を80%含んだ膜 (GM1/POPC = 20 : 80) ならびにGM1ガングリオシド20%にスフィンゴミエリン(SM)と40%とコレステロール(CHL)を40%含んだ膜 (GM1/SM/Chol = 20 : 40 : 40) について、アミロイドβの吸着を行ったところ、後者のみにアミロイドβは凝集するという知見が得られている。そこでこれらの2種類の膜をモデル化して計算機シミュレーションを実行した。作成モデルに対して、310K、1atm で20nsのMDシミュレーションを行った。溶媒として水分子を用い、さらに NaCl = 150 mMとなるようイオンを周囲に発生させた。計算を簡略化するために、重原子-水素原子間にSHAKE近似を用い、周期境界条件下でPME法を適用した。また12Åのcut-offを用いて近距離のクーロン項とvdW項を計算した。計算プログラムはNAMDを用いた。力場パラメーターは、脂質には charmm27_lipid, 糖鎖には PARM22を用いた。

コレステロール(Chol)を含むスフィンゴ脂質(SM)系では、糖鎖がクラスターを形成した。一方でコレステロールなしのリン脂質(POPC)系では、糖鎖は離れて分布した。糖脂質(GM1)の含有量は両者の膜で同じであるが、膜の構成分子

の組成により、表面形状に大きな違いが現れることが判明した。コレステロール(Chol)を含む膜では、膜厚が大きく、計算終了後には4.7nmとなった。純粋な SM からなる膜は4.6-5.6nmと報告されており、計算値と実験値の一致が確認できた。一方で、コレステロールなしの膜では、膜厚が小さく、3.5nmと算出された。この値は純粋な POPC 膜の実験値 (3.5nm) と一致している。コレステロール(Chol)を含む膜では、脂質分子のアルキル鎖

が強く配向して膜の垂直方向に伸びているのに対して、コレステロールなしの膜では脂質分子のアルキル鎖の配向は弱く、対向するアルキル鎖が入り込んだ構造を作ることにより、膜厚の違いは起因している。実際にアルキル鎖の配向値を計算した結果、コレステロール(Chol)を含む膜の方が、含まない膜に比べて、高い値を示

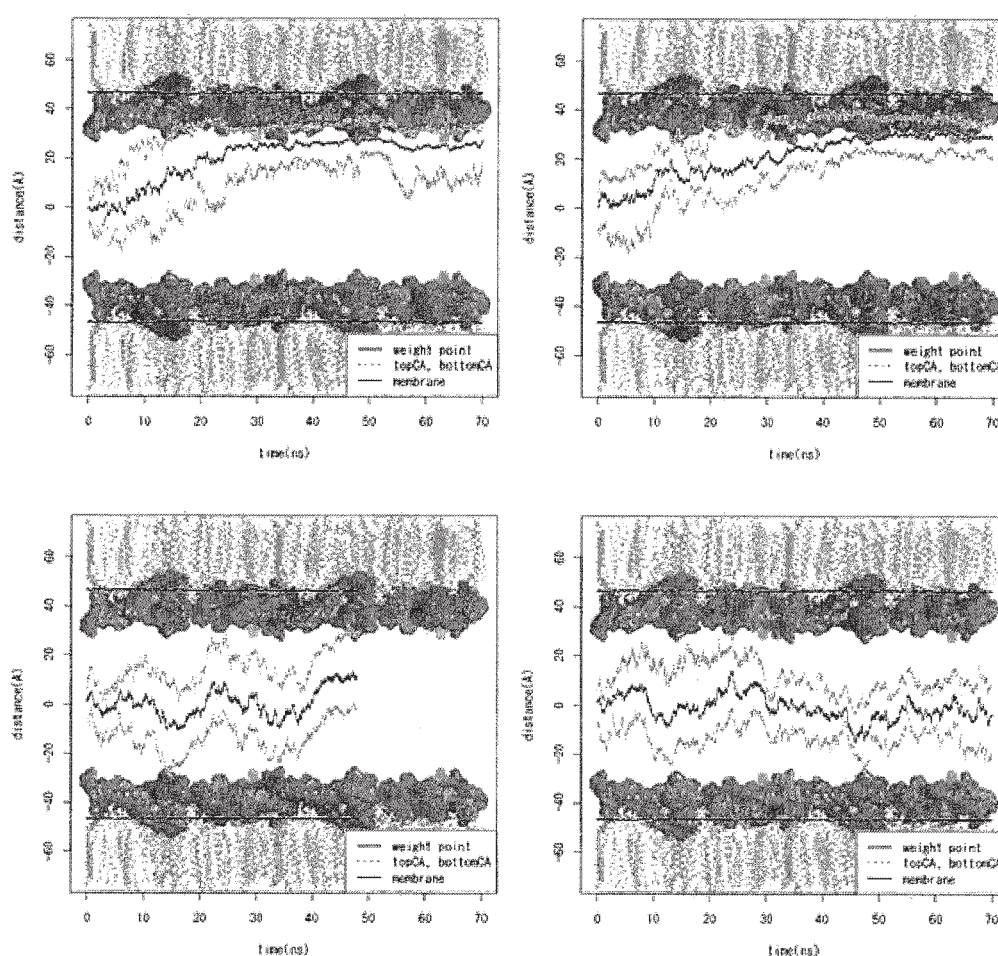


図2：アミロイドβタンパク質のシミュレーション中の動き。アミロイドβの重心のz座標ならびに主鎖の42個のCα原子の中で最大のz座標および最小のz座標を時間経過とともに表示。(左上・右上) アミロイドβタンパク質が膜に吸着した場合の2例。(左下・右下) 吸着していない場合の2例。

した。またシミュレーションにおける脂質分子の初期位置からの時間経過に伴う変位を計算することで、糖脂質(GM1)の拡散定数を求めたところ、 $1.69 \mu\text{m}^2/\text{s}$ となった。実験による測定では、脂質二重膜での脂質分子の拡散定数は、 $0.1\text{-}10.0 \mu\text{m}^2/\text{s}$ と報告されており、シミュレーションの結果は実験を良く再現していることが確認できた。コレステロール(CHL)を40%含んだ膜 (GM1/SM/Chol = 20 : 40 : 40) のみについて、さらに計算を延長し、合計 100ns のシミュレーションを実行した。図 1 に、糖脂質(GM1)二重膜の MD シミュレーション後の構造を示す。コレステロールを含むスフィンゴ脂質(SM)系膜では、糖鎖が特徴的なクラスターを形成した。

次に、アミロイド β タンパク質の脂質膜への吸着を調べるために、図 1 に示した 100ns シミュレーション後の構造に対して、42 残基のアミロイド β タンパク質を溶媒水の中に配置して、シミュレーションを実行した。アミロイド β タンパク質の初期構造は、NMR 実験で得られた構造 (PDBcode:1Z0Q) を用いた。計算には周期境界条件が適用されている。計算モデルでは脂質二重膜は xy 平面方向に広がっており、z 軸方向が膜に垂直な向きとなっている。従って、アミロイド β の重心座標が周期境界条件下で z 軸方向に膜から最も遠くなるように配置した。アミロイド β の xy 初期座標が異なる 10 個のモデルを作成して、各々 70ns のシミュレーションを実行した。アミロイド β には、42 残基中に 3 つの Histidine 残基が存在するが、この全てがプロトン化した状態について、同様に 5 つのモデルを作成して計算を行った。GM1 ガングリオシドには、ノイラミン酸が含有されており、この官能基が負に帯電しているため、正に帯電したプロトン化 Histidine 残基と相互作用する可能性が高いと予想したためである。計算の結果、Histidine 残基 1 つのみがプロトン化したアミロイド β タンパク質では、10 モデル中 3 個で脂質膜への吸着が観測された。一方、全ての Histidine 残基がプロトン化した場合には、5 モデル中 3 個で脂質膜への吸着が観測された。Histidine 残基の中の 1 つのみがプロトン化したアミロイド β タンパク質と脂質二重膜との相互作用を調べるために、アミロイド β タンパク質の z 座標を、時間を追って求めた結果を、図 2 に示す。アミロイド β タンパク質は、ノイラミン酸あるいは末端官能基のガラクトースと相互作用していることが分かった。

3.2 HIV-1 プロテアーゼのサブタイプ C 臨床由来株の薬剤耐性機構の解析

HIV は HIV-1 と HIV-2 の二つのタイプに大別でき、世界中における感染の大半は HIV-1 によるものである。HIV-1 はその遺伝的多様性から多くの subtype に分類できる。これらの subtype のうち、subtype B HIV-1 は北米やヨーロッパ、日本といったいわゆる先進国で流行が確認されている。一方、アフリカや東南アジアといった発展途上国では subtype B HIV-1 とは異なる subtype のウイルス、すなわち non-subtype B HIV-1 による感染が主流となっている。その中でも、subtype C HIV-1 による感染者数は最も多く、感染者全体の 50%以上を占めている。本研究では、subtype C HIV-1 に着目し、臨床検体由来 subtype C HIV-1 PR と阻害薬の複合体について MD シミュレーションによる解析を行った。臨床検体由来 HIV-1 PR として、プロテアーゼ阻害薬の一つである NFV を含む投薬で耐性を獲得した患者から 1 例を採用した。この HIV-1 PR には NFV に対する主要な耐性変異である D30N 変異が含まれているが、比較対象として、subtype B の HIV-1 PR と阻害薬の複合体についてもシミュレーションを実施することで、subtype B と subtype C という subtype 間の違いによって生じる D30N 変異による NFV に対する薬剤耐性機構の相違、および D30N の出現率の違いを構造学的に解析した。

本研究では、PR(A)、PR(B)、PR(C)という臨床検体由来のプロテアーゼと野生株 PR(WT)の 4 種類について、計算を行った。A、B、C の臨床株は、全て subtype C に分類される。PR(C)は NFV による治療に失敗した患者由来のプロテアーゼである。そのため、NFV に対する D30N、M46L、N88D という Major mutation、L10F という Minor mutation を配列に有していた。また PR(B)と比較し、9 か所(T12S, I13V, I15V, L19I, E35D, M36V, R40K,

H69K, L89I)に polymorphism が見られた。PR(C)では PR(B)と比較して、結合自由エネルギーの損失、すなわち結合親和性の低下が見られた。結合自由エネルギーは、HIV-1 PR と阻害薬との直接的な相互作用の指標であるエンタルピー項と、HIV-1 PR の active site 内における阻害薬の flexibility の指標であるエントロピー項からなる。PR(C)と NFV との複合体では PR(B)と比較し、特にエントロピーによる損失が大きかった。PR(WT)では D30 の側鎖において NFV との直接的な水素結合が見られた。一方 PR(C)では D30 が N30 に置換されているものの、N30 の主鎖および側鎖においてより強固な水素結合を形成していた。

PR(C)に現れた D30N 変異は NFV に対する耐性変異として知られており、サブタイプ B HIV-1 の NFV 治療失敗時にはしばしば見られる。Subtype B HIV-1 PR では D30N 変異により、N30 の側鎖と NFV 間の水素結合が消失することが、耐性の生じる構造的な主要因である。しかし PR(C)では D30N 変異を含む subtype B HIV-1 PR とは異なり、N30 の側鎖と NFV との水素結合系は維持されたままだった。PR(C)には NFV に対する Major mutation、Minor mutation の他に、NFV の耐性に関与するという報告のある M36V という polymorphism も配列に含まれていた。サブタイプ B HIV-1 PR の配列に D30N/M36V という変異を加えた構造と NFV との複合体について MD シミュレーションを行うと、N30 と NFV 間に水素結合が形成されることが、以前の我々の研究で分かっている。従って、PR(C)では、サブタイプ B HIV-1 PR の様に NFV との直接的な相互作用の消失により耐性を獲得するのではなく、PR の active site 内における自由度の減少が耐性獲得の主要原因であると考えた。そこで D30N を含む PR(C)と NFV との複合体における 29、87 残基目の構造に着目し、PR(B)と NFV との複合体と比較した結果、PR(C)と NFV との複合体では D29 の側鎖が active site に近づいた位置へ移動していた(図3)。また R87 の側鎖は active site より離れた位置へ移動していた(図3)。以上の結果より、D30N/M36V 変異を含むサブタイプ C HIV-1 PR では、HIV-1 PR の構造安定化に寄与する残基である 29、87 残基の構造変化により、HIV-1 PR の基質切断能が低下すると結論した。

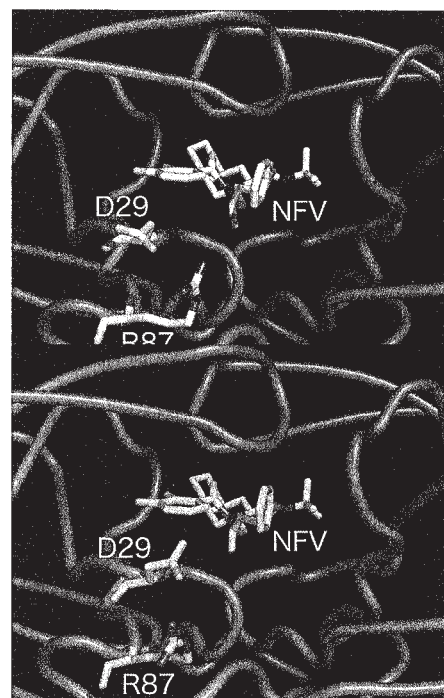


図3：薬剤耐性を示す臨床由来プロテアーゼ（下段 PR(C)）と示さないプロテアーゼ（上段 PR(B)）の構造比較。NFV は抗 HIV 薬のネルフィナビルを示す。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 藤、浦野、二橋、濱武、辰巳、星野、森川、山本、駒野： J. Med. Chem. **52**, 1380-1387 (2009).
- ★[2] 李、大出、星野、柳、唐、蔣： J. Chem. Theory Computat. **5**, 1411-1420 (2009).
- ★[3] 山岸、今井、森、鈴木、根矢、星野： e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 591-595 (2009).
- ★[4] 李、唐、星野、根矢： J. Mol. Graphic. Model, **28**, 170-176 (2009).
- ★[5] 中里、他：日本薬学会第 129 年会, 2009 年 3 月.
- ★[6] 久富、他：日本薬学会第 129 年会, 2009 年 3 月.
- ★[7] 松元、他：日本薬学会第 129 年会, 2009 年 3 月.
- ★[8] 星野、他：第 16 回ファーマサイエンスフォーラム, 2009 年 6 月; 日本エイズ学会, 2009 年 11 月.

生体分子系の量子化学：励起状態と化学反応

Quantum chemistry of biological systems: Excited states and chemical reactions

○長谷川 淳也、藤本 和宏、土方 優、北川 裕也（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テーマについて、その結果を報告する。

(1.1) 蛍光蛋白質における発光波長の制御メカニズムと分子設計

(1.2) ヒト錐体視物質のミュータントを用いたカラー・チューニング機構の解析

(1.2) 単参照クラスター展開法を起点とする擬縮退電子系の理論

2 研究方法、計算方法

(2.1) (1.1, 2)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, 2)の研究には QM/MM 法を用いて色素・発色団及び蛋白質の構造を計算した。

(2.3) (1.3)における Full-CI 計算は Molcas プログラムを用いた。

3 研究成果

(3.1) 蛍光蛋白質における発光波長の制御メカニズムと分子設計

蛍光蛋白質は分子生物学や細胞生理学などにおける分子マーカーとして必須の研究ツールである。橙色蛍光蛋白質 mKO、赤色蛍光蛋白質 DsRed は GFP と比較して大きく長波長シフトした蛍光を示すが、その発光色変化の起源の詳細は未解明であった。本研究では GFP, mKO, DsRed の励起状態を QM/MM 法および SAC-CI 法を用いて解析し、長波長シフトの原因の詳細を明らかにし、より長波長の蛍光を得るための分子設計指針を提案した。

DsRed はペプチド鎖にまで拡張した π 電子系が特徴である。解析の結果、図 1 に示すように励起状態には拡張された π 系への電荷移動性があり、近傍の電荷を持つアミノ酸残基が作り出す静電ポテンシャルによって青方シフトの効果を受けていることが分かった。つまり、現象として見られる赤方シフトには、色素自体の π 系拡張効果（赤方シフト）とアミノ酸残基による静電ポテンシャル効果（青方シフト）の相殺の結果であることが明らかになった。このような意外な結果は、理論計算によって初めて明らかになり、同時に蛍光エネルギーを制御する分子設計指針を与えた。実際に、シミュレーション計算により蛍光の赤方シフトを確認した。

また、レチナール、蛍ルシフェリン、蛍光蛋白質の励起状態の研究を通して、容易に吸収波長を変化させる系では、色素の励起状態の分子内電荷移動性と蛋白質静電場の分極が共通する特徴であることを見出した。

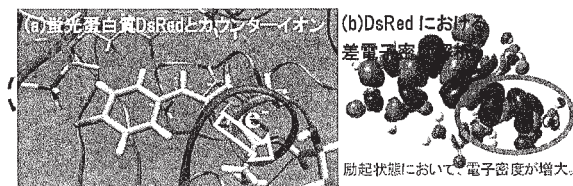


図 1. 蛍光蛋白質 DsRed における分子内電荷移動と電荷アミノ酸側鎖による蛍光色制御

(3.2) ヒト錐体視物質のミュータントを用いたカラー・チューニング機構の解析

ヒトは網膜中に赤・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)を有しているが、色素であるレチナールの励起エネルギーを蛋白質(オプシン)が制御する。本

研究では、ミューテーションに関する計算を行い、実験結果と比較し、以前に提案したメカニズムを確認した。

図3(左)にHRとHGにおける塩化物イオンの結合サイトを示す。Lys200とHis197により構成され、HGとHRの励起エネルギーを特異的に低エネルギーシフトさせている。これらのアミノ酸を電荷的に中性なAlaに置換したミュータントについて、QM/MM法およびSAC-CI法を用いて計算したところ、HG及びHRの励起エネルギーはそれぞれ0.08, 0.20 eV 高エネルギーシフトした。この結果は実験値とよく一致し、塩化物イオン結合サイトがスペクトルの赤方シフトに寄与することを確認した。

同様に、HGとHRの励起エネルギーに差を与えているアミノ酸シーケンス(図2右上)についてもミューテーション実験と比較を行い、これまで提唱したメカニズムを確認することができた。

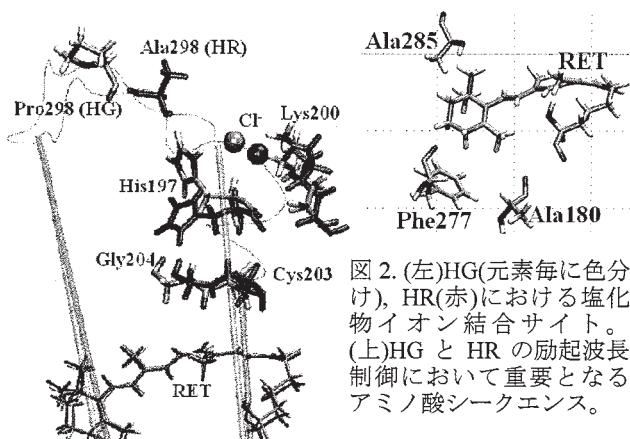


図2. (左)HG(元素毎に色分け), HR(赤)における塩化物イオン結合サイト。(上)HGとHRの励起波長制御において重要となるアミノ酸シーケンス。

(3.3) 単参照クラスター展開法を起点とする擬縮退電子系の理論

我々はこれまでに指数関数型演算子を用いた波動関数が generalized valence bond (GVB)構造を含むことに着目し、射影空間を一般化することで単参照 symmetry-adapted cluster (SAC)方程式を拡張し(MRbra-SACSD方程式)、擬縮退電子系の記述が改善できることを報告した。

$$\langle \Psi_{bra} | (1 + \hat{S}^{SD\dagger}) (\hat{H} - E) \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (1)$$

本研究では、同方法に定量性を与えるために、式(1)を零次とする摂動補正の方程式を導き、幾つかのベンチマーク計算を行って評価した。波動関数に高次の励起演算子 $\hat{S}^H$ を線型に加えた方程式を摂動展開し、1次までの摂動方程式と2次までのエネルギーを導いた。

$$\langle \Phi_0 | \hat{S}_K^{H\dagger} (\hat{H} - E_{0-1}) \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{S}_K^{H\dagger} (\hat{H} - E_0) \hat{S}^H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2)$$

$$E_{0-2} = \left(\langle \Psi_{bra} | \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle \right)^{-1} \langle \Psi_{bra} | \hat{H} [\exp(\hat{S}^{SD}) + \hat{S}^T] | \Phi_0 \rangle \quad (3)$$

図3にフッ素分子における結合解離ポテンシャルの計算例を示した。結合が伸びるにつれてCCSD, CCSD(T)は破綻するが、本結果(橙)は厳密解をよく再現している。この様に幾つかの小分子のポテンシャル面への応用計算により精度を確認した。今後、同法の励起状態理論を導出し、光化学系への適用可能性について研究を進める予定である。

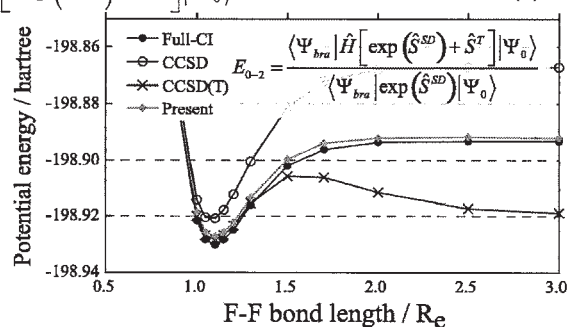


図3. F₂の結合解離ポテンシャル面。

4 出版実績または予定

(1) Hirose, T.; Hasegawa, J.; Matsuda, K. Chem. Lett. in press.

(2★) Hasegawa, J.; Ise, T.; Fujimoto, K.; Kikuchi, A.; Fukumura, E.; Miyawaki, A.; Shiro, Y., J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 2971-2979.

(3★) Hasegawa, J.; Obata, A.; Matsuda, K., Chem. Phys. Letters, 2010, 486, 84-88.

(4) Miyahara, T.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2009, 82, 1215-1226.

(5★) Fujimoto, K.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2009, 82, 1140-1148.

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

○斎藤峯雄、澤田啓介、浦元勇輝、小鷹浩毅、居波哲（金沢大学大学院自然研究科）

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、シリコン中ナノサイズ空孔などのナノ構造物に関する計算を行う。グラフェンナノリボンに対し、スピン分極を考慮した第 1 原理計算を行い、基盤がリボンの磁性に大きな影響を及ぼす事を明らかにした。さらに、ラッシュバ効果などで注目を集めている Bi ナノ薄膜に対し、ジグザグエッジを持つリボンの電子状態計算を行い、グラフェンナノリボン同様に、エッジに由来するバンドが存在する事を明らかにした。さらに、スピン軌道相互作用の影響が、このバンドに重大な影響を与える事を明らかにした。また、Si 中 10 原子空孔における最安定電子構造を決定する計算を行った。

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、第一原理計算コード 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、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。以前の我々の本研究から、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(K. Sawada, F. Ishii, M. Saito, S. Okada, T. Kawai, Nano Lett. 9, 269-272 (2009))。グラフェンナノリボンのデバイス応用を目指す上で基盤のグラ

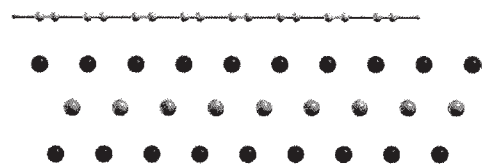


図1 Ni基盤上のグラフェンナノリボン

フェンナノリボンの磁性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。本研究では、Ni(111)基盤上のグラフェンナノリボンの電子状態計算を行った(図1)。Ni(111)基盤上 1 層のグラフェンナノリボンでは、フリースタンディングの場合と比べ、磁気モーメントが著しく減少することを見出した。つぎに、基盤上 2 層のグラフェンナノリボンの計算を行った。その結果、最上層のリボンにおいては、基盤からの電荷移動があることが分かった。これは、基盤による電子注入と見なすことができ、ナノリボンは、強磁性状態が最安定であると結論された。Ni 基盤上のナノリボンは、磁気モーメントが極めて小さく、パーフェクト層と見なす事ができる。本研究から、Ni 基盤上 2 層のグラフェンナノリボンが、スピントロニクス応用の観点から重要であると結論する。

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

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。最近になり、ジグザグエッジを持つ Bi 薄膜が観測された。そこで、本研究では、ジグザグエッジを持つナリボンの電子状態を調べるため、2成分スピノール型波動関数を用いた、fully-relativistic な計算をおこなった。本手法により、強いスピン軌道相互作用(SOI)を取り入れ事ができる。Bi はグラファイトと同様、層状物質であり、各層は、6 員環からなる構造をしている。グラファイトと違う点は、隣り合う原子が同一平面上に無い点である。図2に示す様に、フェルミレベル近傍に、エッジに由来する二つのバンドが存在する事が示された。このバンドはスピン軌道相互作用の影響により、分散が大きくなり、フェルミレベル近傍の状態密度を減少する事が分かった。

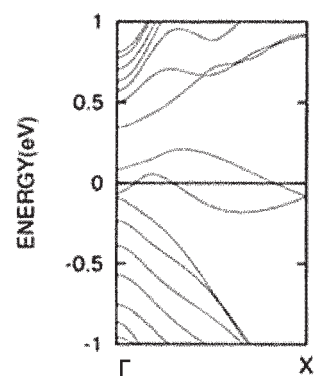


図2 Siナリボンのバンド図

商業ベースの高品質のシリコン結晶に対し、極低温での超音波実験がなされ、低濃度の欠陥が検出されている(T. Goto et al., J. Phys. Soc. Jpn, 45 (2006) 44602)。この手法は、工業用シリコン結晶の品質評価法として期待を集めている。検出された欠陥は、単原子空孔と同定されているが、これまでの単原子空孔に対する知見とは、異なる振る舞いが観測されている。超音波実験からは、欠陥が高い対称性を持つ事が示唆されている。そこで、本研究では、理想的な構造が、単原子空孔と同様に、Tdの対称性を持つ10原子空孔(T. Akiyama and A. Oshiyama, J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 1627)について研究した(図3)。最大1000原子サイトのスーパーセルを用いて欠陥をシミュレートした。この大規模計算から、非磁性の場合、対称性の低下によりCsの対称性を持つ構造が最安定であると結論された。この系は、単原子空孔と比べJahn—Teller効果の小さな系であると結論され、動的Jahn—Tellerの系であることが示唆される。さらに、磁性を考慮した計算を行った。その結果、Td(S=2)とC3v(S=1)の磁性状態がエネルギー的に接近し、エネルギー的に最安定である事が示された。この欠陥は、動的Jahn—Teller効果が予想される事などから、極低温での超音波実験において観測された弾性定数のソフト化を引き起こす原因となる可能性がある事が示された。ただし、この系では、磁性を持つ状態が最安定となり、このことが、上記実験結果を説明しうるかどうかを調べる事が今後の課題である。

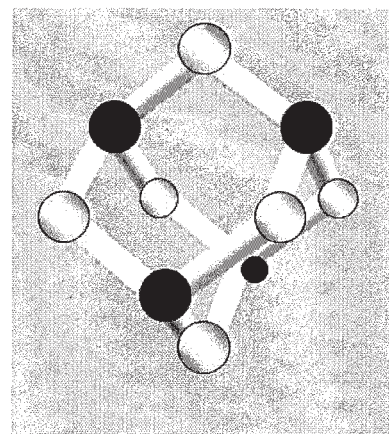


図3 Si中10原子空孔における空孔サイトの構造

予定または出版実績、発表

(1) ★ Y. Uramoto and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn, in press.

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、葛巻亜弥子、森義治、杉本耕一、永井哲郎、辻村雄一郎、藤橋裕太、榮慶丈
(名大)

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、以下を参照されたい。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。

良く知られている拡張アンサンブル法として、マルチカノニカル法 (multicanonical algorithm)、焼き戻し法 (simulated tempering)、レプリカ交換法 (replica-exchange method) などが知られている。マルチカノニカル法はポテンシャルエネルギー空間上のランダムウォークを実現し、レプリカ交換法と焼き戻し法は温度空間上のランダムウォークを実現することにより、系がエネルギー極小状態に留まるのを避ける。

今年度は、このような拡張アンサンブル法の多変数への拡張を行い、一般的な定式化に成功した[論文 7, 8]。ここでは、特に、多変数焼き戻し法 (multidimensional simulated tempering) について報告する。すなわち、従来の焼き戻し法は (simulated tempering) 温度をダイナミカルな変数として、シミュレーションの途中で変えていく訳であるが、我々は、温度を任意のポテンシャルエネルギーを指定するパラメーターへと拡張した訳である。例として、モデル溶媒中のヘリカルペプチド系を用いたシミュレーションを行なったので、この結果について述べる。この際、2次元レプリカ交換シミュレーションと2次元焼き戻しシミュレーションを行なった。全ポテンシャルエネルギーを $E_p + \lambda E_{sol}$ とした。ここで、 E_p は蛋白質のポテンシャルエネルギーで E_{sol} は溶媒和自由エネルギーである。また、 E_{sol} は原子の露出表面積に溶媒和自由エネルギーが比例するというモデルを用いて求めた。 λ が0のときは、真空中に対応し、 λ が1の時は、水溶液中に対応する。すなわち、1つのシミュレーション中において、系を真空中においたり、溶媒中においたりする訳である。温度を低温から高温までで8つ、 λ を0から1までで4つ用意し、温度と λ 空間上のランダムウォークを引き起こすことを試みた。

2次元レプリカ交換シミュレーションと、2次元焼き戻しシミュレーションにより温度と λ 空間上のランダムウォークを実現することができた。図1には、温度パラメーターと溶媒パラメーターがランダムウォークしている様子を示す。図2には、このシミュレーションで得られた諸々の平均値を温度の関数として示す。

ここでは、1つの例を示したが、この手法はさまざまなシミュレーションに適用できると考えられる。また、これらの方法は、使用するレプリカの数が違うので、計算機的环境によって手法の選択ができる。

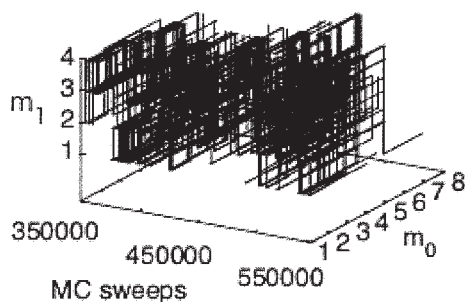


図1 2次元焼き戻しシミュレーション中の温度と溶媒パラメーターの経時変化。

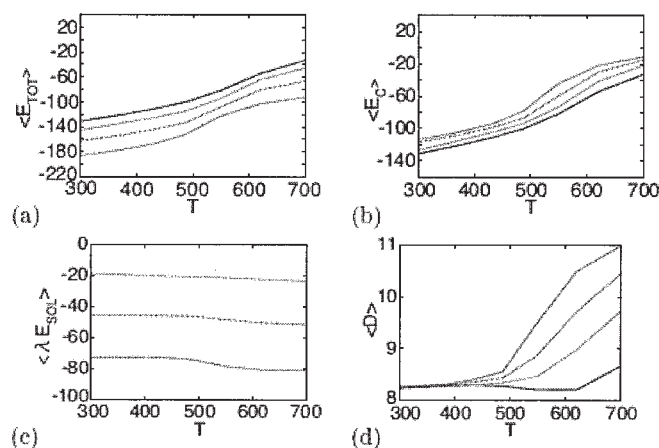


図2 2次元焼き戻し法で得られた温度の関数としての全エネルギー(a)、溶質の構造エネルギー(b)、 $\lambda \times$ 溶媒和自由エネルギー(c)、末端間距離(d)の平均値。曲線の色は、赤、緑、青、紫が、それぞれ、 $\lambda = 0, 1/3, 2/3, 1$ に対応する。

タンパク質系のポテンシャルエネルギーは力場と呼ばれるが、この力場パラメータは、通常小分子の量子化学計算や実験データを基に決められており、これまでに様々な種類の力場パラメータがいくつかの研究グループにより提案されている。広く用いられている代表的な力場パラメータとして、AMBER, CHARMM, OPLS, GROMOS, ECEPP などがある。

近年、いくつかの代表的な力場パラメータに対し、拡張アンサンブルシミュレーションによる詳細な二次構造形成の傾向についての比較がおこなわれた。この結果、力場パラメータの種類によって二次構造の形成に関して明らかに異なる傾向をもつことが明らかとなった。

我々は二次構造形成の傾向に深く関与する力場パラメータとして、主鎖の二面角である ϕ と ψ に注目し、OPLS-UA 力場の最適化を試みた[6, 7]。これは様々な折りたたみ構造をもつ複数のタンパク質に対し、実験で得られた構造のときにエネルギーがより安定になるように最適化する方法である。用意するタンパク質の立体構造は SCOP データベースより分類された all α , all β , α/β , $\alpha+\beta$ などのフォールドごとに登録された構造数の割合に従って得た PDB からの 100 個の構造とした。本研究ではこのデータセットに対し 2 種類の評価関数を用いた。一つは、PDB から得られたタンパク質の立体構造を構成するすべての原子について各々の原子にかかる力の大きさの和を評価関数としたものであり、これを力場パラメータ空間上で最小化することで最適化した。もう一つは複数の PDB から得られた構造とこれを初期構造としてエネルギー極小化をして得られた立体構造間の RMSD の和を評価関数としたもので、これについても力場パラメータ空間上で最小化することで最適化をおこなった。

我々は最適化した力場とオリジナルの OPLS-UA 力場を用いて、 α ヘリックス構造をもつことで知られる C ペプチドと β ヘアピン構造をもつことで知られる G ペプチドの 2 種類のペプチドに対し、レプリカ交換分子動力学法による折り畳みシミュレーションをおこなった。その結果（以下の図 3 参照）、元の力場よりも、最適化された力場の方が、二次構造形成の傾向が実験に近い傾向を示すことが明らかとなった（論文[10, 11]）。

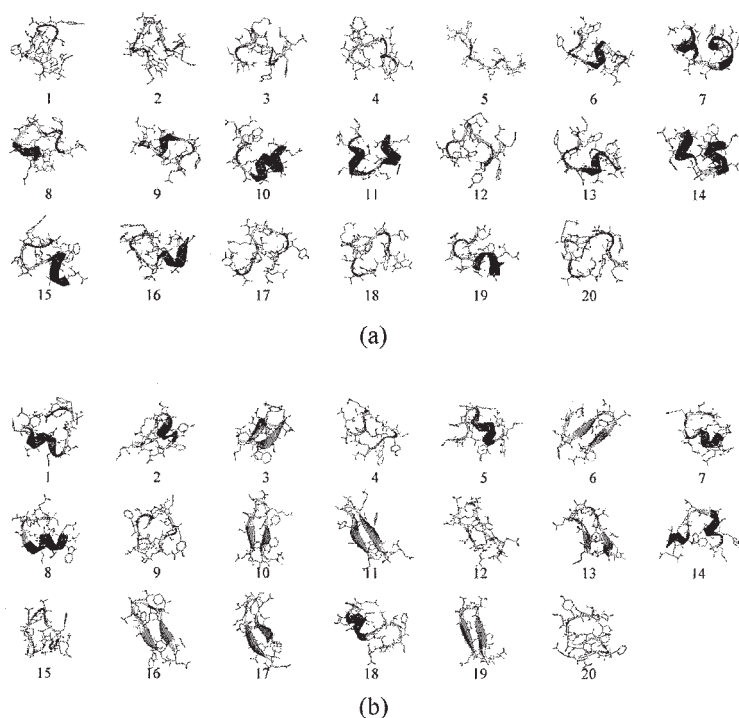


図 3 オリジナルの OPLS-UA 力場 (a) 及び最適化した力場 (b) を用いた G ペプチドの折り畳みシミュレーションの結果得られたエネルギーの低い構造。最も低いエネルギーをもつ構造から順に 20 構造を示してある。

4. 発表・出版実績

国際会議招待講演

1. 榮、○岡本 2009 International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences, Phuket, Thailand, April 8-13, 2009 [keynote talk].
2. 岡本 The 238th American Chemical Society National Meeting, Washington, D.C., USA, August 16-20, 2009.
3. 岡本 The 2nd Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences - Experiments and Simulations, Nagoya, December 22-23, 2009
4. 岡本 The 23rd Annual Workshop of the Center for Simulational Physics: Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics, Athens, Georgia, USA, February 22-25, 2010.
5. 岡本 The 239th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, California, USA, March 21-25, 2010.

総説・解説・書籍

6. 榮慶丈、依田隆夫、杉田有治、岡本祐幸, “タンパク質系のポテンシャル関数の比較と改良”,
アンサンブル **11**, 8-12 (2009).

論文

7. 光武、岡本 *Physical Review E* **79**, 047701 (2009).
8. 光武、岡本 *Journal of Chemical Physics* **131**, 094105 (2009).
9. 森貴治、岡本 *Journal of Chemical Physics* **131**, 165103 (2009).
10. 榮、岡本 *Molecular Simulation* **36**, 138 (2010).
11. 榮、岡本 *Molecular Simulation* **36**, 159 (2010).

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

○ 榑 茂好、佐藤啓文、中尾嘉秀、細谷隆史、大西裕也、黒川悠索、M. Ray、石川敦之、齋藤 健、中谷直輝、安東秀峰、城戸健太朗、飯田健二、早木清吾、青木勇司、小西慧、松原冬彦、山田 裕、柴田尚人、竹中祐喜雄、谷村雄大、平野健司

(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成分から構成なる分子および分子集団である。例えば、遷移金属錯体に高周期典型元素化学種が結合した錯体では、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 が互いに相互作用しあう複合電子系である。また、金属タンパクなどは、多くの場合、活性中心に遷移金属錯体を含み、周囲のタンパクが静電的な相互作用を及ぼしている複合電子系と考えることが可能である。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が、このことは、言い換えると、複合電子系の電子状態や結合性、反応性は分子科学的に興味深い研究対象と言える。実際、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挙動を示す。工業触媒や実験室スケールでの精密合成触媒、上述した金属酵素などは、良い例である。太陽電池の増感剤や有機 EL の発光素子なども複合電子系である。このように分子科学分野は元より、応用化学分野でも重要な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。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、触媒反応を中心に、理論的研究を行って来た。最近の研究成果を以下の通りである：(1)高周期典型元素化学種を含む遷移金属錯体の理論的研究として、主に、DFT 法を用い、ジシレン、シリレン、あるいはシリル架橋二核白金およびパラジウム錯体、アセチリド-シリレン、シラプロパルギル、アセチリド-ビニル、シラアシル錯体の構造と結合性を明らかにした。(2)金属間結合の理論的研究として、MRMP2 法を用い、様々な Re(II)の二核錯体、Cr(II)二核錯体の構造とスピン状態の関連を明らかにした。(3)遷移金属錯体の反応性の理論的研究として、パラジウム(II)、白金(II)、チタン(IV)錯体によるベンゼンやメタンの C-H σ 結合、アンモニアの N-H 結合の活性化反応、カテコールジオキシゲナーゼモデル Fe(III)錯体による酸素活性化過程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に関する理論的研究として、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、Pd(0)錯体による檜山クロスカップリング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、とりわけ多成分溶媒のための理論の開発とその応用、構造揺らぎに対する新規統計力学理論の開発にも取り組んできた。

本年度は、(1) Cr(I) 2 核逆サンドイッチ錯体の電子状態とスピン多重度の理論的研究、(2)白金(II)二核錯体の基底および励起状態と発光スペクトルの理論的研究、(3) W(II)ジヒドリドシリル錯体の電子状態と結合性の理論的研究、(4)イオン液体の物理化学的な性質や、その中で化学反応の第一原理的な計算に初めて成功した。また前年度までに開発した蛋白質などの周囲の水和構造を計算する統計力学理論の結果を解析する新しい方法を提案した。紙面の都合上、一部を除いて、以下に述べる。

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。多参照性の考慮が必要な場合は MRMP2 法を使用した。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。

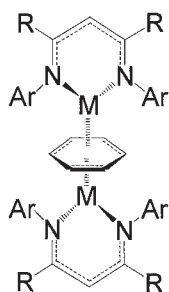
3 研究成果

3.1 Cr(I)および V(I)二核逆サンドイッチ錯体の電子状態とスピン多重度に関する理論的研究

遷移金属錯体の特徴の一つは d-d 軌道エネルギーギャップが小さいことで、この結果、多様なスピン多重度が可能となる。このような特徴が、実際の化合物で現われるケースはそれほど、多くは無いが、最近、Cr(I) および V(I)がトルエンをサンドイッチした逆サンドイッチ錯体 (Scheme 1) が実験的に報告されたが、通常の有機金属錯体は低スピン状態をとるのと異なり、7 重項、5 重項と言う非常に高いスピン多重度を示す。

この金属錯体について理論的研究を DFT 法および MRMP2 法で行なった。1~9 重項において DFT 法を用いて構造最適化し、DFT 法、CASSCF 法及び MRMP2

法を用いてスピン多重度を検証した。Cr 錯体及び V 錯体はそれぞれ 7 重項及び 5 重項が最安定となり実験結果と一致した。同様の方法を用いて、まだ合成の報告のない金属錯体についても計算を行ったところ、表に示したように、第 1 遷移周期金属錯体では Sc から右にいくにつれてスピン状態は 1 重項から順に増え、Mn の場



Scheme 1

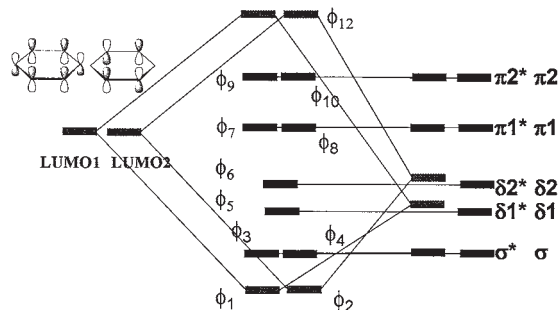
合に 9 重項で最大スピンとなった。興味深いことに 1 つ右の Fe 錯体では 1 重項をとった。Sc から Cr になる

表 1_M (M = 第 1,2 遷移金属^{a)})の最安定スピン状態と相対安定性(kcal/mol)

	Sc	Ti	V	Cr	Mn ^b	Fe ^b
9tet			53.8	24.7	0.0	
7tet		44.2	33.5	0.0	6.9	17.5
5tet	66.3	18.6	0.0	38.5	11.6	-
3let	27.6	0.0	19.9	32.1	16.5	2.2
1let	0.0	25.9	67.3	45.4	13.8	0.0

a) DFT(B3LYP) was employed. b) MRMP2 was employed, because DFT presents incorrect spin-multiplicity.

に従い、スピン多重度が増えてゆくのは、MOダイアグラムから容易に理解可能である。Scheme 2 に示すように、12 の MO が重要である。Sc(I) は d² 電子配置をとるので、合計 4 個の電子を考えなくてはならない。 ϕ_1 と ϕ_2 は他の軌道に比べて、M の d 軌道とベンゼンの LUMO との相互作用が強いので、この 4 個の電子は以上のように ϕ_1 と ϕ_2 に入るので、閉殻系の一重項になる。Ti(I) は d³ 電子配置なので 2 個電子が増えるが、これらの電子は縮退した ϕ_3 と ϕ_4 に入るから、triplet になる。以下、V(I), Cr(I) と周期表の右に進むに従い、スピン多重度は 2 個ずつ増加し、Cr(I) で septet になる。次の Mn では d 電子は合計 12 個になるので、 ϕ_9 と ϕ_{10} に電子が入れば nonet に、 ϕ_9 と ϕ_{10} が軌道エネルギーが高ければ ϕ_3 と ϕ_4 に入り quintet になる。DFT 法ではスピン多重度は functional に依存したので MRMP2 計算を行なったところ、nontet が安定であった。次の Fe(I) ではあらたに加わる 2 個の電子は ϕ_3 と ϕ_4 に入るので、スピン多重度は 11 にならない。MRMP2 計算の結果は open-shell singlet であった。各々の Fe 中心は d² の high spin を取り、それらが low spin-coupling しているのである。本理論研究から、周期表の左側の金属錯体は MO ダイアグラムからスピン多重度が理解できるが、右の金属錯体は静的相関が強く、多参照性を考慮しなくてはならないこと、金属の種類を変えることにより 1 重項から 9 重項までの望みのスピン状態をとる金属錯体が得られることが示された。



Scheme 2

3.2 W(II)-ジヒドريد シリル錯体の構造と結合性の理論的研究,

最近、塩基により安定化されていない W(II)-silylene 錯体が合成され、MeOH との反応が試みられた所、W-ジヒドريد シリル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})_2[\text{SiH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**1a**) が得られた。この錯体で W 中心は +IV 価をとると考えられる

が、もし、Si—H 間に相互作用があれば +II 価となる。しかし、+IV 価の場合、d² となり、閉殻を取る可能性も高いが、実際は閉殻系である。このようにこの錯体の電子状態の理解には理論

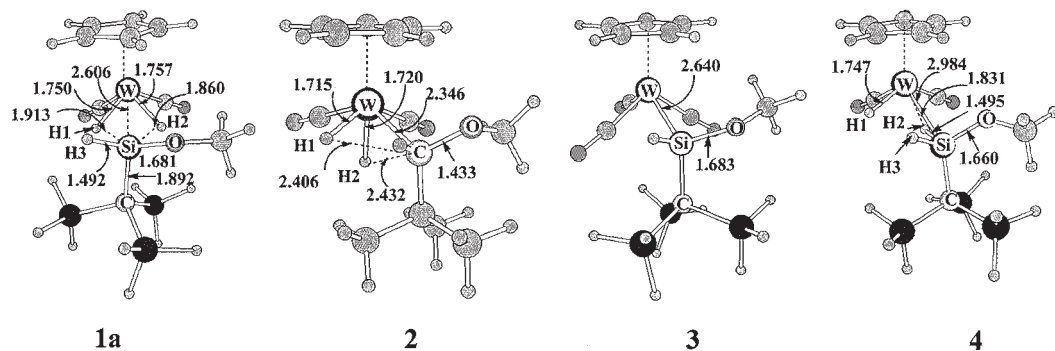


Fig. 1 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})_2[\text{SiH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**1a**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})_2[\text{CH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**2**), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}[\text{SiH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**3**), and $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})[\text{SiH}_2(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**4**). Bond lengths are in angstroms and bond angles are in degree.

的検討が不可欠である。ここでは **1a** の炭素類似体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})_2[\text{CH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**2**), シリル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}[\text{SiH}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**3**) およびヒドريد シリル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})[\text{SiH}_2(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiH}_3)_3\}]$ (**4**) を取り上げ、電荷分布、構成フラグメントの MO で全系の MO を展開した (L CMO 解析) から、この **1a** は Si—H 間および W—Si 間に弱い非古典的な相互作用があり、W(II) 錯体 (d² 電子配置) であると考えべきであることを示した。さらに、シリル基が up-down フラクショナルな挙動を室温ですると言う新しいフレキシブルな振る舞いが起こることを理論計算から示した。2 つの H が室温で交換する過程が実験的に明らかにされていたが、その動的振る舞いの詳細を明らかにした。このような動的振る舞いは W 中心および、Si 中心が非古典的な相互作用をするためであることを明らかにした。

3.3 イオン液体中の化学反応に関する理論的研究

先に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) は、混合液体を扱えるように拡張を行って来たが、この枠組みを利用してイオン液体中での化学反応の計算に成功した。イオン液体は常温条件下で、カチオンとアニオンからなる液体であり、近年広く注目を集めている材料である。しかしながら、この両者の間の強いクーロン相互作用のために適切な液体構造の計算は容易ではない。特に化学反応を扱う場合は QM/MM 的取扱いが必要となり、これまで半経験的方法に基づく計算例しか存在しなかった。我々は上記のプログラムを開発することで、Diels-Alder 反応について、水、エーテル、イオン液体など、溶媒によって生成物の立体選択性が変化することを正しく再現することに成功した。これは、我々の知る限り第一原理的にイオン液体中での化学反応を計算した初めての例である。また、計算結果の解析から、イオン液体、とりわけカチオンが比較的大きな分子サイズを有していることが、イオン液体を特徴づけていることを見いだした。また、この方法を用いることで、詳細な熱力学的データが蓄積されているパラ-ニトロベンゼンスルホン酸メチルと塩化物イオンの SN2 反応に対しても良好な計算結果を得た。

4. 発表、出版実績または予定

★Y. I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, J. Phys. Chem. A 113, 3202-3209 (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). 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. 48, 4767-4771 (2009). ★M. Ray, Y. Nakao, H. Sato, H. Sakaba, S. Sakaki, Organometallics 28, 65-73 (2009). K. Iida, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, J. Chem. Phys. 130, 044107 (2009). D. Yokogawa, H. Sato, T. Imai, S. Sakaki, J. Chem. Phys. 130, 064111 (2009). K. Osawa, T. Hamamoto, T. Fujiwara, M. Terazima, H. Sato, Y. Kimura, J. Phys. Chem. A 113, 3143-3154 (2009). ★N. Nakatani, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, J. Phys. Chem. B 113, 4826-4836 (2009). ★Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, Y. Nakao, T. Hiyama, S. Sakaki, Organometallics 28, 2583-2594 (2009). A. Ikeda, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, J. Chem. Theor. Comp. 5, 1741-1748 (2009). S. Hayaki, K. Kido, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, J. Phys. Chem. B (Letter) 113, 8227-8230 (2009). K. Iida, D. Yokogawa, A. Ikeda, H. Sato, S. Sakaki, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 8556-8559 (2009). ★A. Ishikawa, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Inorg. Chem., 48(17), 8154-8163 (2009). ★N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, Y. Matano, H. Imahori, S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc. 131, 10955-10963 (2009). T. Hosoya, Y. Nakao, H. Sato, H. Kawamoto, S. Sakaki, J. Org. Chem. 74, 6891-6894 (2009). K. Kido, H. Sato, S. Sakaki, J. Phys. Chem. B 113, 10509-10514 (2009). D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, J. Chem. Phys. 131, 214504 (2009). H. Sato, C. Kikumori, S. Sakaki, AIP Proc. in press. ★N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Can. J. Chem. 87, 1415-1424 (2009). D. Yokogawa, H. Sato, S. Gusarov, A. Kovalenko, Can. J. Chem. 87, 1727-1732 (2009). ★N. Nakatani, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Chem. Lett. 38, 958-959 (2009). 飯田, 横川, 池田, 佐藤, 榊, 理論化学討論会 2A5b(東京, 2009.5)、黒川, 中尾, 榊, 錯体化学討論会 2Ba-01(長崎, 2009.9)、レイ, 中尾, 佐藤, 坂場, 榊, 有機金属化学討論会 P3B-18(京都, 2009.9)、城戸, 佐藤, 榊, 溶液化学シンポジウム O18(新潟, 2009.11)、齋藤, 中尾, 佐藤, 榊, 分子科学討論会 1E17(名古屋, 2009.9)、S. Sakaki, APCTCC-4 IL34 (Malaysia, 2009.12)、他、国際学会 5 件、国内学会 28 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、武田 敬太郎、山内 拓巳、山田 知幸、加藤 伸裕、
喜多 勇貴、石井 宗史（岐阜大学工学部）

1 研究目的、

ペリ環状反応はイオン反応、ラジカル反応、に並び第3の反応として重要な反応であり、形式的にはウッドワード・ホフマン則、フロンティア電子論等で説明されてきた。しかし、近年これらの反応が必ずしも従来のペリ環状反応としての協奏機構で起こるわけではないことが知られてきた。これらのペリ環状反応の機構を明らかにするために以下の反応機構の解析を行った。

2 研究方法、計算方法

計算は非経験的分子軌道法を用い、反応中において電子相関の効果が重要な場合、CASSCF 法を使用した、プログラムとしては Gaussian および GAMESS を中心に独自の開発した方法を組み込んだものを用いた。

3. 研究成果

（1）ヘテロ原子を含んだエン反応における協奏および段階経路の選択性

エン反応は主に製薬、樹脂のような多くの人工の化学物質の合成において重要な炭素-炭素結合を形成する有用な骨格形成法の一つである。しかし、その反応機構についての詳細は、未だわかっていない。

そこで本研究では、図1の $X=Y$ を $CH_2=Z$ ($Z=CH_2$, NH , O , SiH_2 , PH , S) に置き換えた、簡単なエン反応のモデル系に関して解析を行い、エン反応における反応機構の本質について分子軌道法を用

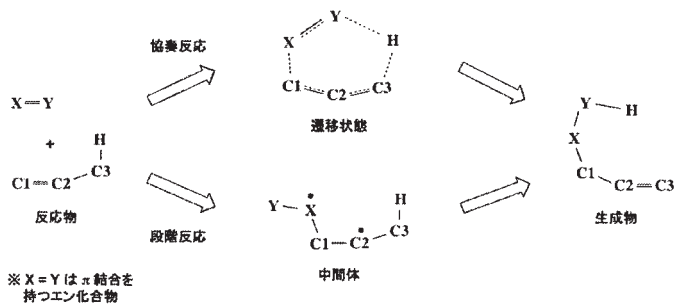


図1. エン反応の最も基本的な系

いて理論的に明らかとすることを目的とした。

表1. Path A ($X=C$) における
有利な反応経路

Y	有利な経路
C	協奏
N	協奏
O	協奏
Si	段階
P	段階
S	段階

表2. Path B ($Y=C$) における
有利な反応経路

X	有利な経路
C	協奏
N	段階
O	協奏
Si	段階
P	協奏
S	協奏

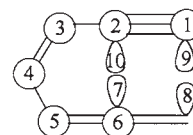
図1に示したエン反応では、エン化合物($X=Y$)の向きにより反応が2種類考えられるため、ここではXが炭素(C)である方を「Path A」、ヘテロ原子(N, O, Si, P, S)である方を「Path B」として表記する。Path A および Path B において、各反応系が協奏と段階のどちらの経路で進行するかを、表1と表2にそれぞれ示した。表1の結果から、Path A において

は第2周期の原子(C, N, O)の場合は協奏反応で進行するのに対し、第3周期の原子(Si, P, S)の場合は段階

反応で進行することが明らかになった。一方、表 2 の Path B では第 2 周期、第 3 周期といった周期による分類ができないことがわかった。この原因について解析したところ、各反応系の協奏反応経路における水素転移が鍵となっていることがわかった。協奏反応が有利に進行する系では、新しい C1-X 結合の生成と水素転移がほぼ同時に起こるのに対して、段階反応が有利に進行する系では、C1-X 結合の生成に比べ、水素転移が遅れて始まることを CiLC 解析の結果から明らかとした。

(2) Myers-Saito 環化反応に関する理論的研究

本研究では、Enyne Allene の 5 員環および 6 員環形成における反応機構エネルギー変化について調べた。



最も一般的な反応である C_7H_6 の分子の場合、6 員環生成が約 7kcal/mol 有利であった。遷移状態は、それぞれ C_1 および C_5 の 2 つ存在するが、エネルギー的に有利な C_1 を通ると考えられる。また、CiLC 解析の結果から、5 員環では 6 と 10 の軌道、6 員環では右図の 1 と 6 の軌道が環を形成していることが分かった。

(3) Diels-Alder 反応の置換基効果と位置選択性に関する理論的研究

Diels-Alder 反応は代表的なペリ環状反応の 1 つで、付加環化反応において重要な役割を担っている。その反応機構に関しても現在までに様々な研究が行われており、特にエチレンとブタジエンによる Diels-Alder 反応の反応機構は、フロンティア軌道 (FMO) 理論の典型的な例として説明される。しかしながら、置換基を導入した非対称な系においては、主生成物の配向が FMO 理論による予測と異なる例がある。例えばジエン、親ジエンの 1 位に置換基として $X = CN$ の場合、FMO 理論からはメタ置換体が生成すると予測されるが、実験においてはオルト置換体が高い選択率で主生成物となることが報告されている。FMO 理論による予測が成り立たない反応には、置換基効果による反応機構や反応中の電子状態への影響が密接に関係していると考えられ、反応中の電子状態の詳細な解析が必要である。そこで本研究では、置換基を導入した Diels-Alder 反応について、置換基導入による効果と位置選択性、反応機構への影響を調べた。

置換基として、F、 NO_2 、CN を置換した反応系の協奏反応過程について、遷移状態の構造最適化を行った。各反応系について、メタ化合物とオルト化合物における活性化エネルギーの差を

Table 1. 各反応系の相対エネルギー[kcal/mol]

	$\Delta E(\text{CASSCF})$	
	endo	exo
F	-0.3	-0.3
NO_2	-2.2	-1.9
CN	1.0	2.4

[$\Delta E = E(\text{meta}) - E(\text{ortho})$]

Table 1 に示す。その結果、 $X = CN$ のオルト配向性の遷移状態だけが段階的の反応を示し、その他 5 つの遷移状態は協奏的の反応機構を示した。ここで、それぞれの反応系の exo 付加過程について協奏的、段階的の反応の遷移状態の最適化を行った。その結果、 $X = F$ 、 NO_2 はメタ配向性の協奏的遷移状態が最も安定になり、 $X = CN$ はオルト配向性の段階的遷移状態が最も安定となった。つまり、 $X = CN$ のオルト配向性の生成物は、反応機構がその他の系とは異なっているため、生成物の位置選択性が逆転する。この事実は、CiLC 解析結果からも示した。

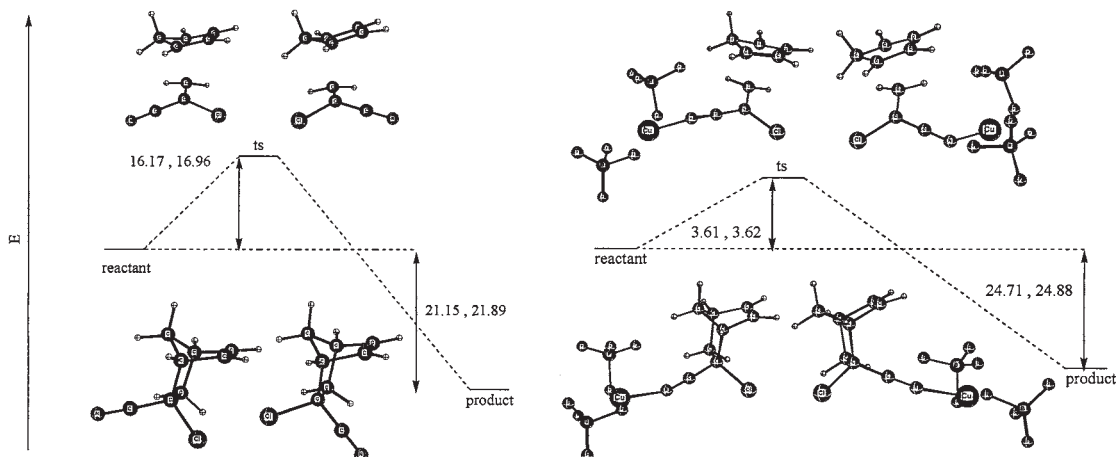
(4) Diels-Alder 反応における金属触媒の役割に関する理論的研究

Diels-Alder 反応は金属触媒を用いることで反応が速く進行することが、実験的に明らかとなっている。本研究では、Diels-Alder 反応における金属触媒の役割について立体異性体を考慮し理論的に明らかにする

ことを目的とした。反応における無触媒と金属触媒下での endo/exo 両反応経路の遷移状態構造と活性化エネルギーを求めた。endo/exo 両反応経路で金属触媒の存在により、活性化エネルギーが約 13 kcal/mol 低くなることがわかった。これは LUMO のエネルギー準位が金属触媒下で約 0.04 eV 低くなっており、HOMO-LUMO 相互作用の関係から金属触媒を用いた反応が有利に進行することが考えられる。

また、金属触媒を用いた際に Diels-Alder 反応に関わるジエンの炭素と求ジエンの置換基側の炭素結合の結合次数が著しく低下していることがわかった。従って、金属触媒下での endo/exo 両反応経路は無触媒の

endo/exo 両反応経路と比べてより非同期な協奏反応となっている。金属触媒は立体異性体に関係無く反応を有利に進行し、より非同期な協奏反応となることが明らかとなった。



(5) [2+2+2]反応機構に関する理論的研究

Woodward-Hoffmann 則によると、アセチレン三量体の環化反応は、典型的な熱的許容の[2+2+2]環状付加反応であり、理論的、実験的に協奏的な経路で反応が進むことが明らかになっている。この反応では、実際の実験において、高温、高压の過酷な反応条件下でも収率はわずかしき得られない。これは遷移状態(TS)において非常に高いエネルギーを要するためであることが、理論計算によって明らかになっている。しかし、その反応機構に関して未だ不明な点は多い。そこで本研究では、より有用な反応設計の指針を得る事を目的として、アセチレン三量体、一置換アセチレン三量体(置換基 $X = \text{NO}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{COH}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{OCH}_3$)の[2+2+2]反応における置換基効果に着目し、置換基導入による反応メカニズムの変化を系統的に解析した。

アセチレン三量体では、まず1つのC-C結合が形成し、バイラジカルな状態を通過して環を形成する、Asymmetricな協奏反応であると考えられる。一般に、この反応は3つ

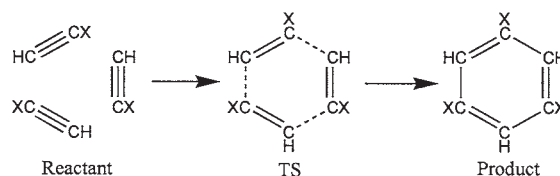


Fig.1 反応機構

のC-C結合が同時に起こる反応機構として知られているため、この結果は非常に興味深いものである。

置換基を導入した場合、主な置換基効果が得られたのは NO_2 と COH で、アセチレンの場合と比較して、活性化エネルギーはそれぞれ 17.01, 20.95 kcal/mol 安定となった(アセチレン 44.23 kcal/mol)。この高い安定化は、置換基と骨格炭素の π 同士の相互作用によるものと考えられる。

また、置換基 COH においてはアセチレンの場合と同様に3つのC-C結合が同時ではなく、まず2つのC-C結合が形成するAsymmetricな協奏反応である。このように、置換基導入による反応機構の変化が得られた。

(6) プルバレン類のホモ芳香族性に関する理論的研究

本研究では、Cope 転位反応(Figure 1)の基底状態と第一励起状態における反応機構を理論的に解明し、構造制御によるセミブルバレンの遷移状態類似物(ホモ芳香族の遷移状態)の安定性および芳香族性について調べた。本研究では、セミブルバレン、セミブルバレン+CH₂、バーバラレンを用いた。芳香族性の解析を行うために CiLC 解析を行った。これらの安定構造および芳香族性に関しその基底状態および励起状態に関し興味ある結果が得られた。

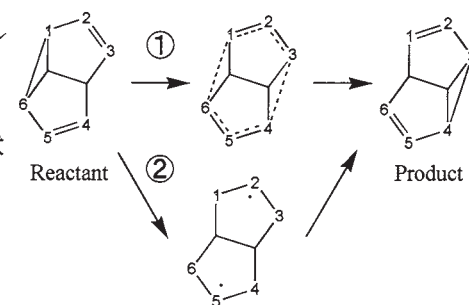


Figure1.Cope転位反応の反応経路図
(セミブルバレン)

4. 発表、出版実績または予定

★喜多勇貴、宇田川太郎、酒井章吾、第 12 回理論化学討論会

山田知幸、宇田川太郎、酒井章吾、第 12 回理論化学討論会

宇田川太郎、Minh Tho Nguyen 酒井章吾、第 12 回理論化学討論会

★石井崇史、宇田川太郎、酒井章吾、第 12 回理論化学討論会

山田知幸、宇田川太郎、酒井章吾、「実在系の分子理論」平成 21 年度第 1 回公開シンポジウム

Tomoyuki Yamada, Taro Udagawa, Shogo Sakai, 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC)

★ Taro Udagawa, Shogo Sakai, 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC)

★ Shogo Sakai, Taro Udagawa, Yuki Kita, International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity. -Celebrating Prof. Morokuma's 75th Birthday.

山田知幸、宇田川太郎、酒井章吾、第 3 回分子科学討論会

★石井崇史、宇田川太郎、酒井章吾、第 3 回分子科学討論会

★喜多勇貴、宇田川太郎、酒井章吾、第 3 回分子科学討論会

★宇田川太郎、酒井章吾、第 3 回分子科学討論会

★喜多勇貴、宇田川太郎、酒井章吾、第 20 回基礎有機化学討論会

★Shogo Sakai, Taro Udagawa, Yuki Kita, 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4)

★北島彰人、宇田川太郎、酒井章吾、第 4 回公開シンポジウム次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発文部科学省「最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト

★S. Sakai, Y. Kojima, Topics in Catalysis, 52, 772-778 (2009).

S. Swinnen, V. S. Nguyen, Shogo Sakai, M. T. Nguyen, Chem. Phys. Lett. 472, 175-180 (2009).

L. Lin, Y. Kita, T. Udagawa, S. Sakai, M.T. Nguyen, Chem Phys. Lett, 476, 236-239 (2009).

★S. Sakai, Y. Kojima, J. Organomet. Chem. 694, 3276-3280 (2009).

S. Swinnen, V.S.Nguyen, S. Sakai, M.T. Nguyen, Phys.Chem.Chem.Phys. 11, 9703-9709 (2009) .

★S. Sakai, T. Udagawa, Y. Kita, J. Phys.Chem. A, 113, 13964-13971 (2009) .

T. Yamada, T. Udagawa, S. Sakai, Phys.Chem.Chem.Phys. 12, 3799-3805 (2009) .

擬 1 次元 1/4 充填有機分子性固体(EDO-TTF)₂PF₆

の光誘起相転移の第一原理計算による解明

Clarification of photoinduced phase transitions in one-dimensional quarter-filled organic molecular solid (EDO-TTF)₂PF₆ by first-principles calculations

○岩野薫（高エネルギー加速器研究機構）

1 研究目的、内容

金属状態と電荷秩序状態の間で熱転移のみならず光誘起相転移を示す標記物質について分子軌道計算を行い、その各状態や光誘起相転移のメカニズムを明らかにすることを目的とする。本年度は、まず、前年度に引き続きこの系の (EDO-TTF)₂PF₆ の高温相電子状態に注目し、その電子状態の単一バンドハバードモデル(結合交代有り)へのマッピングを試みた。その結果、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)計算同様に中赤外域に単一ピークの吸収バンドを与える事が分かった。これらの結果は、実際に観測されている中赤外域吸収バンドに対応すると考えられる。特にモデル計算は吸収ピークが結合交代トランスファエネルギーの差に強く相関することを示唆するが、この物質も含め、類似物質についても結合交際トランスファの差を求め、実験結果と比較をして整理したところ上記示唆を裏付ける結果を得た。次に、低温相における光励起後の格子緩和の問題を扱うために、低温相構造クラスターの基底状態における安定化を試みた。以下に示すようないわゆる ONIOM 法を用いたところそれに成功し、得られた最適化構造は X 線構造解析で求められているものと比較的に近いものであった。

2 研究方法、計算方法

利用したプログラムは Gaussian03 の DFT 計算機能(汎関数および基底関数: B3LYP/6-31G(d))および時間依存 DFT(TD-DFT)の機能である。ただし、本系はバルクな結晶であるので孤立したクラスターを計算すると価数分布が正しく再現されないという問題がある。そこで、クラスター内の各原子の価数に等しい点電荷をクラスター周囲に配置し、それらが作るポテンシャルを計算に取り入れている。なお、配置する点電荷の数は別にそのクーロンポテンシャルを計算して十分精度良く収束するだけ与える。また、その場合得られたポテンシャルを Ewald 法によるものと比較して誤差の範囲内で一致することも確かめる。さらに、上記操作はクラスター内価数と点電荷価数との間の自己無撞着性を必要とするので繰り返しによりそれを実現させる。その際、繰り返し数と残差の間の関係を調べると、前者に対してほぼ指数関数的に後者が減衰することを見出されており、この事は手法の安定性を示す。なお、結晶構造はすべて X 線回折実験により測定されたものを東工大腰原グループからご提供頂いた。ONIOM 法においては、擬 1 次元鎖上に並んだ 4 量体 3 個の系を量子力学的系とし、その周りにレナード・ジョーンズポテンシャル(amber)を含む古典系の層、さらにその周りに点電荷層を配置した。構造最適化においては中心 4 量体 1 個のみの原子位置を変化させた。

3 研究成果

第 1 図にまず、モデル計算で得られた光学伝導度スペクトルを示す。サイト数は 20 サイトである。トランスファエネルギーは、ボンド交代で、 $t_1=0.44$ eV と $t_2=0.40$ eV であり、これらはダイマーの DFT 計算、

および 20 分子の同じく DFT 計算により求められた。従って、ここでは、 $t_2 = 0.9 t_1$ と設定し、 t_1 を単位として表している。なお、 U (オンサイトのクーロンエネルギー) についてはまだ第一原理的には求めていない。そこで、 U の値は 1-2 eV を想定して、 $U=2-5 t_1$ と幅を与えて計算した。図から分かる通りピーク位置は U の値に余り依っていない。もともと、 U 無限大においては吸収ピークは 2 量体化ギャップ、すなわち、 $2(t_1-t_2)$ に一致し、その傾向が小さい U の場合も残っているためと思われる。なお、この図の計算は 20 サイトだが、比較的サイズ依存性が強く、そこで Favand&Mila が提案した方法で無限サイズへ外挿した。(Inset にその例を示す。) その結果、上記 U の値にはほとんど依らず、0.07 eV 程度をピークエネルギーとして得た。次に第 2 図に各類似物質の金属相における近赤外ピーク位置と今回 DFT 計算により求めた $2(t_1-t_2)$ をプロットした。図から分かるようにこれらの物質は同一直線上にほぼ乗り、(EDO-TTF) $_2$ PF $_6$ の高温相も含めて類似の電子状態であることを強く示唆する。

次に低温相構造クラスターの安定化の結果を紹介する。第 3 図左は中心 4 量体の最適化前、すなわち、X 線構造解析によって求められたものであり、右がそこからスタートして得られた最適化構造である。図から見て取れるように、ほぼ最適化前の構造を維持している。ただ、4 量体外側の 2 分子の折れ曲がりはやや弱まっている。またさらにこの最適化構造に対する分子価数を NPA 法に基づき求めたところ大体、(0.171, 0.829, 0.829, 0.171) となり、これは最適化前の構造に対する価数、(0.183, 0.817, 0.817, 0.183) と非常に近かった。この事はとりもなおさず、この系の電荷秩序に分子内の折れ曲がりやが殆ど寄与していないことを意味する。

4 発表、出版実績または予定

★K. Iwano and Y. Shimoi, 投稿予定 (JPSJ), "Strong Electron Correlation in the High-Temperature Phase of (EDO-TTF) $_2$ PF $_6$ as a Quasi-One-Dimensional Molecular Conductor".

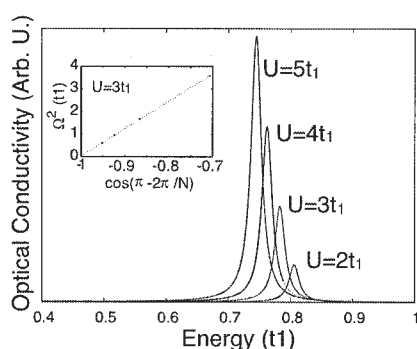


図 1

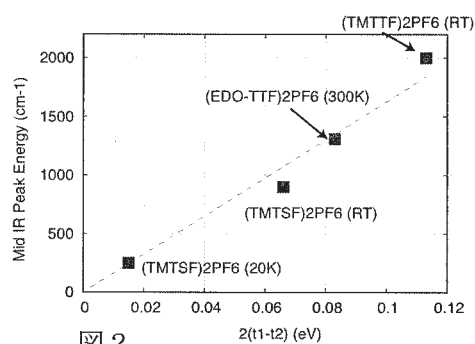
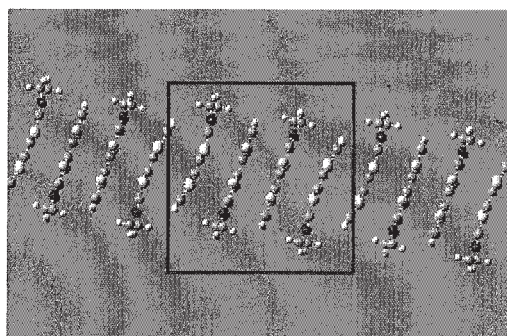
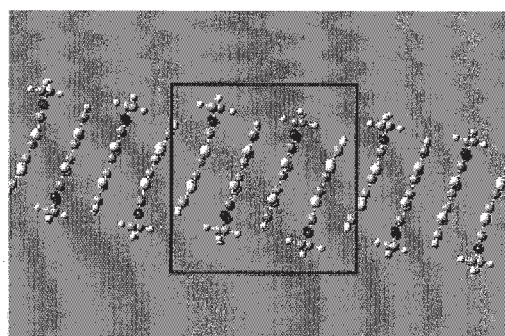


図 2



構造最適化前



構造最適化後

図 3

Rigged QED 理論に基づく局所量に関する研究

Study of local quantities based on Rigged QED theory

○立花 明知, 福島 啓悟, 瀬波 大土, 池田 裕治, 西川 潤, 市川 和秀, 平井 浩介, 原 誉明, 我妻 歩 (京都大学大学院工学研究科)

1 研究目的, 内容

本研究では、電子のストレステンソルを用いた電子状態の記述を元に、新しい化学結合の理論を展開する。この理論では、空間の各点で定義されるストレステンソルが中心的な役割を果たすが、そこから導かれるテンション密度、エネルギー密度、局所化学ポテンシャルというやはり局所的に定義される量を用いて、化学結合を新しい方法で表現できる。これは従来の電子密度を主とする方法とは異なる視点を与えるにとどまらず、実用上にも有利な点がいくつも見いだされている。このストレステンソル解析は独自性の高い手法ではあるが、ストレステンソル自体は従来の方法で計算される波動関数から構成され、われわれのグループによって計算パッケージも公開されている。これは更なる理論の展開とともに順次拡張される予定である。以下ではこのような Regional DFT(RDFT)法を用いたストレステンソル解析を概説し、その応用として、今年度行われた研究を紹介する。

2 研究方法, 計算方法

分子系やクラスターモデルの電子状態計算については Gaussian 03 を使い、ストレステンソルやそれに基づく諸量はわれわれのグループで開発された計算パッケージ Molecular Regional DFT program package, ver. 3. を用いて計算した。

3 研究成果

文献[3] で調べられた反応の一つに、三塩化ホウ素と水との反応がある。図 1 に $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BCl}_2(\text{OH}) + \text{HCl}$ における反応錯体 $\text{Cl}_3\text{B}-\text{OH}_2$ が形成される過程を、差電子密度 Δn ・相互作用エネルギー密度 $\Delta\epsilon$ とともに示した。これらを計算する際には系を BCl_3 と H_2O の 2 つに分けた。 Δn については水色の領域が負(電子密度が減少)でピンク色の領域が正(電子密度が増加)となっている。 $\Delta\epsilon$ については青色の領域が負(安定化領域)で赤色の領域が正(不安定化領域)である。おおまかな傾向として、電子密度が増加している領域で安化が起きているという、通常の共有結合の描像が示されている。ただし、 Δn と $\Delta\epsilon$ の正負領域は完全に対応しているわけではない(特に、前者の全空間について

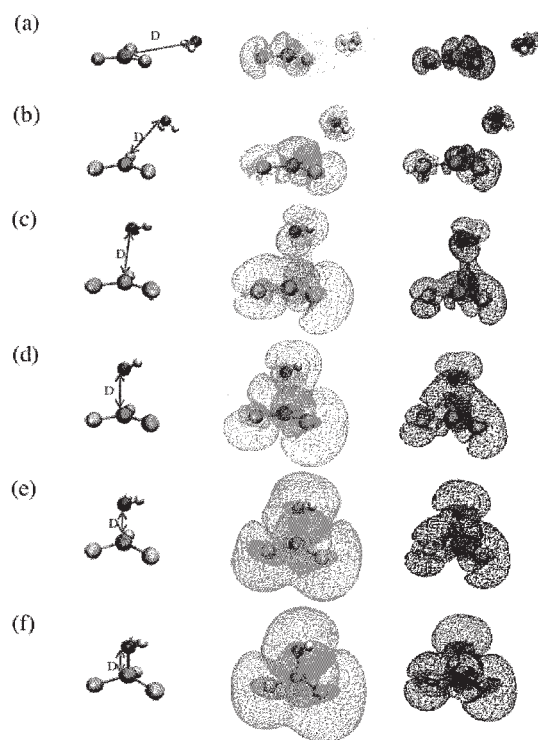


図 1: $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BCl}_2(\text{OH}) + \text{HCl}$ における反応錯体 $\text{Cl}_3\text{B}-\text{OH}_2$ が形成される過程。左欄は配置を示し、中欄は差電子密度 $\Delta n(\vec{r})$ 、右欄は相互作用エネルギー密度 $\Delta\epsilon_r^S(\vec{r})$ を示す。

の積分はゼロとなるが、後者では負の値をとることに注意されたい)。

文献[4] では水素分子イオンの厳密解からストレステンソル密度やテンション密度を計算し、その空間分布の正確な形を求めた。図 2 に基底状態と第一励起状態に関して、2つの水素原子核を含む平面上で、ストレステンソル密度については最大固有値と固有ベクトルを示し、テンション密度については方向を矢印、大きさを色で示した。核間距離はいずれの場合も基底状態の平衡核間距離(2.0 bohr) にとり、水素原子核は(-1.0, 0.0) と(1.0, 0.0) に配置してある。基底状態のストレステンソル密度に関しては、最大固有値のゼロ面が閉曲面を作っており、H 原子核と接していることが分かる。その面の内側は全て正、外側は全て負になっており、それぞれ引っ張り応力、圧縮応力が働いていることが分かる。また、固有ベクトルが描くパターンは、核と核の間をつなぐような包絡線の系列が存在することを示唆している。これらの系列は3次元空間では紡錘状の構造を成すが、その中でストレステンソルの最大固有値が正の領域は「スピンドル構造」と呼ばれているものである。一方、励起状態のストレステンソル密度の図の最大固有値には、正(赤色) の部分がなく、原子同士が結合していないことが表されている。また、核同士をつなぐような固有ベクトルの包絡線は無く、核を通る軸に垂直に固有ベクトルのパターンが形成されており、やはり原子間に結合があることを示していない。基底状態のテンション密度に関しては、ベクトル場はそれぞれの原子核から見て外に向かうようなパターンを示し、その大きさは原子核から離れるほど小さくなっている。特に、対称中心である原点では大きさがゼロになっている。励起状態におけるテンション密度は、核と核の間にベクトルのない面があることが特徴的であるが、全体的に見た目は基底状態のものと似ている。一方、ストレステンソル密度の最大固有値・固有ベクトルのパターンは基底状態と励起状態で対照的であり、ストレステンソルの方が豊富な情報を持っているといえる。

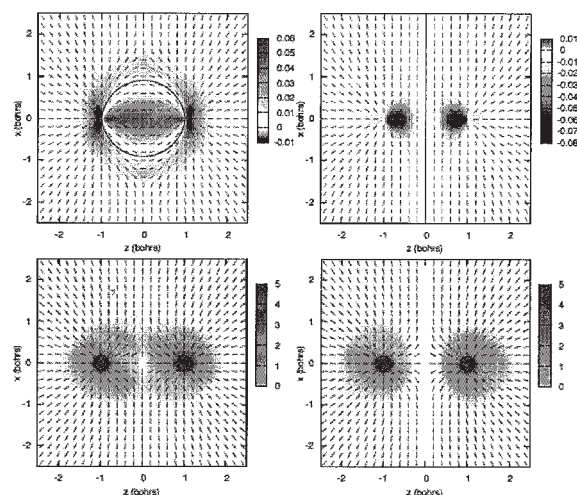


図 2: 水素分子イオンのストレステンソル密度の最大固有値とその固有ベクトル(上段)とテンション密度(下段)。左欄は基底状態のもので、右欄は第一励起状態のもの。上段のパネルにおいては最大固有値のゼロ面が黒実線で示されている。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] On reversible bonding of hydrogen molecules on platinum clusters: Szarek, P.; Urakami, K.; Zhou, C.; Cheng, H.; Tachibana, A., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 084111(9).
- ★ [2] Regional DFT – Electronic Stress Tensor Study of Aluminum Nanostructure for Hydrogen Storage: Szarek, P.; Hirai, K.; Ichikawa, K.; Henry, D.; Yarovsky, I.; Tachibana, A., *AIP Conf. Proc.*, **2009**, *1102*, 299-305.
- ★ [3] A Theoretical Study on a Reaction of Iron(III) Hydroxide with Boron Trichloride by Ab Initio Calculation, Ichikawa, K.; Myoraku, T.; Fukushima A.; Ishihara, R.; Isaki T.; Takeguchi T.; Tachibana, A., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *915*, 1-10.
- [4] Stress tensor of the hydrogen molecular ion, Ichikawa, K.; Tachibana, A., *Phys. Rev. A* **2009**, *80*, 062507(4).
- ★[5]Electronic stress tensor study of aluminum nanostructures for hydrogen storage, Szarek, P.; Watanabe, K.; Ichikawa, K.; Tachibana, A., *Materials Science Forum Vols.* **2010**, *638-642*, 1137-1142.
- [6] Energy density concept: A stress tensor approach, Tachibana, A., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *943*, 138-151.

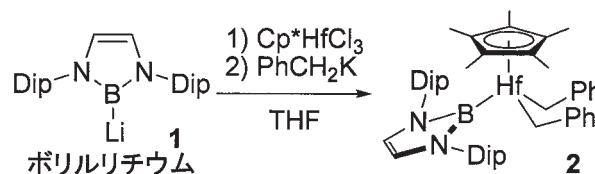
ボリル金属類の性質の解明と新規低原子価ホウ素化合物ポリレンのデザイン

Elucidation of Borylmetals and Design of Novel Low-Valent Boron Compound, Borylene

○山下 誠・瀬川 泰知・荒巻 吉孝（東大院工）

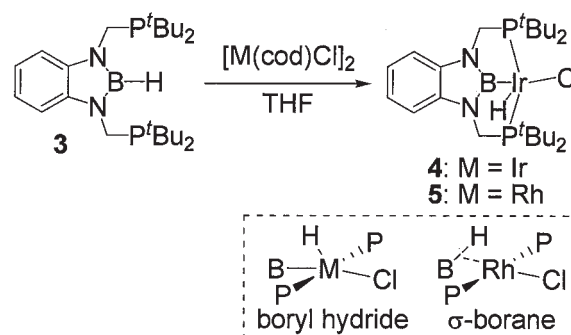
1 研究目的、内容

これまでに我々のグループでは sp^2 混成のホウ素原子上にリチウム原子が結合したアニオン性ホウ素求核種ボリルリチウム **1** の合成に成功している。一方、**1** とハフニウム錯体と



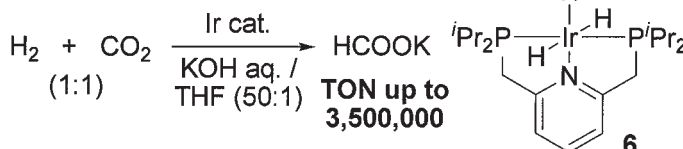
の反応によって、ホウ素を配位子として有するボリルハフニウム錯体 **2** が合成できることを最近明らかにした。**2** は、4 族金属ボリル錯体としては初めての例であり、そのホウ素-4 族金属結合の性質に興味を持たれる。また **2** はトリチルカチオンと反応させることでエチレンやヘキセンに対する重合活性を持ち、ヘキセンに関しては既報の文献に比べて少し高い活性を有することが明らかになっている。

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、ボリルヒドリドイリジウム(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が、実験化学的には水素の位置を詳細に議論できない状態にある。



また、我々は PNP ピンサー型三座配位子を有する

トリヒドリドイリジウム錯体 **6** が塩基存在下で超高活性な二酸化炭素の水素化触媒 (TON=3,500,000, TOF=150,000 h^{-1}) となることを見いだしている。**6** の IR

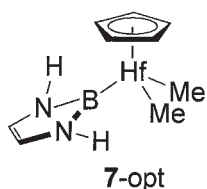


スペクトルにおける金属-ヒドリド振動が異常な数値

(1678 cm^{-1}) を示しており、その異常性に興味を持たれる。

本研究では、新規な遷移金属ボリル錯体 **2,4,5** およびピンサー錯体 **6** の性質の解明を目指した。なお、低原子価ホウ素化合物ポリレンのデザインに関しては現在更なる検討中であるので、次年度に報告する予定である。

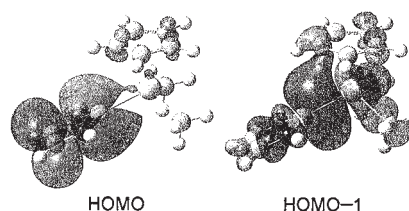
2 研究方法、計算方法



ボリルハフニウム錯体 **2** に関しては、モデル化合物 **7** で、ボリルピンサー錯体 **4,5** および PNP ピンサー錯体 **6** に関してはリアル系で 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** においては **2** 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、**4-6** 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。以下得られた最適化構造は **4-opt** のように記す。図 1 **7-opt** の構造および分子軌道

3 研究成果

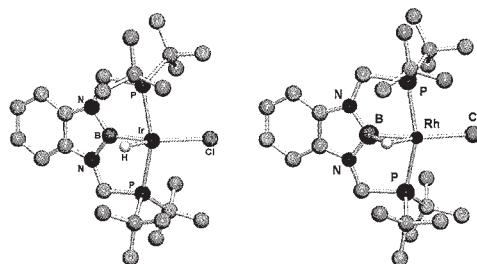
4 族金属ボリル錯体 **7-opt** においては、ホウ素-金属結合が HOMO-1 であり、HOMO は含ホウ素 5 員環部位の π 軌道であることが明らかになった^[4]。この



傾向はボリルリチウム **1** 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、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。

図 2 4-opt (左)および 5-opt (右)の構造 表 1 4,5-opt の結合距離

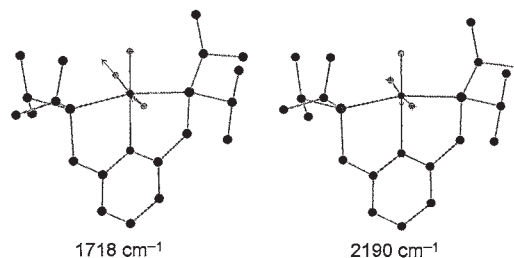
ボリルピンサー錯体 **4,5-opt** においてはヒドリド配位子の位置に関して、X 線結晶構造解析結果と同様の位置にあることが明らかとなった^[1,2]。それぞれの錯体において B-H 結合距離は大きく異なり、Ir 錯体 **4-opt** ではボリルヒドリド構造、Rh 錯体 **5-opt** ではσ-ボラン構造の寄与が大きく、¹H{¹¹B}NMR スペクトルにおける BH カップリングの有無を反映していた。



	4-opt	5-opt
Ir-Cl	2.478	2.460
Ir-B	1.991	1.991
Ir-H	1.574	1.571
B-H	2.090	1.570

PNP ピンサー-Ir 錯体 **6-opt** では、トランスジヒドリド型の非対称伸縮振動が 1718 cm⁻¹ に現れると計算され、実測値(1678 cm⁻¹)を良く再現した^[3]。すなわち、ヒドリド配位子 3 個が meridional 型に位置するという珍しい立体化学によって通常とは異なる金属-ヒドリド振動が観測されたことがわかった。

図 3 6-opt の金属-ヒドリド振動



4 発表、出版実績または予定

出版実績

- [1] ★Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201-9203.
- [2] ★Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *Organometallics* **2009**, *28*, 6234-6242.
- [3] ★Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169.
- [4] ★Terabayashi, T.; Kajiwar, T.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162-14163.
- [5] Takahashi, K.; Yamashita, M.; Ichihara, T.; Nakano, K.; Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, accepted.

発表実績

- [1] ★PBP ピンサー型配位子を有するロジウム錯体の合成と性質 (東大工) 長谷川 万紀・瀬川 泰知・山下 誠・野崎 京子 日本化学会第 90 春季年会 3B2-32
- [2] ★Ir-PNP 錯体触媒を用いた二酸化炭素の水素化における反応機構解析 (東大院工) ○田中 亮・山下 誠・野崎 京子 日本化学会第 90 春季年会 3F1-54
- [3] ボリルクプラートとアルキン、炭素求電子剤との反応によるカルボホウ素化 (東大院工) ○奥野 友里・山下 誠・野崎 京子 日本化学会第 90 春季年会 2F3-09
- [4] "Carboboration of Alkyne: Sequential Reaction with Cyanoboryl cupurate and Carbon Electrophile" Yuri Okuno, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki, The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), Kyoto, 2009/11/10, PA-118
- [5] ★塩基安定化ボリレンの合成 荒巻吉孝・山下誠・野崎京子 第 26 回有機合成化学セミナー 群馬 2009 年 9 月 16 日 (ポスター、P-62)
- [6] ★4 族金属ボリル錯体の合成と性質 寺林知美・山下誠・野崎京子 第 26 回有機合成化学セミナー 群馬 2009 年 9 月 16 日 (ポスター、P-61)
- [7] ★Ir-PNP トリヒドリド錯体を用いた二酸化炭素の水素化反応とその反応機構の考察 田中亮・山下誠・野崎京子 長崎 09/9/25-27 1Da-08 口頭
- [8] ★"Group 4 Transition Metal Boryl Complexes: Syntheses, Structures, and Application as a Precursor for Polymerization Catalyst" Tomomi Terabayashi, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, Japan 2009/10/20-23, 21PS1-008b (ポスター)
- [9] ★Syntheses of Group 4 Borylmetal Complexes and Application to Polymerization Reaction, Makoto Yamashita, Tomomi Terabayashi, Kyoko Nozaki, The 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9) Oviedo, Spain, Jul 3th (2009), OC-38 (oral)
- [10] Boron-Carbon Bond Formation Using Borylmetals Yuri Okuno, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki, The 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9) Oviedo, Spain, Jul 1st (2009), PO-04 (poster)

分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究

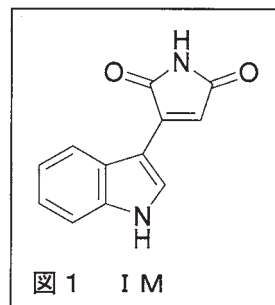
Theoretical studies of the electronic structure of molecules and the reaction dynamics

○南部 伸孝（九大情基セ，上智大学），Choe Jong-In（韓国中央大）

1 インドリルマレイミド誘導体の光物理過程に関する理論的研究

研究目的，内容

インドリルマレイミド (IM) (図 1) 誘導体は著しいストークスシフトを伴う蛍光を示し、発光分析試薬や赤色 LED などへの利用が有用視されている。また分子内に電子ドナーであるインドール基と電子アクセプターであるマレイミド基を有するため、分子内電荷移動 (ICT) 反応に対する興味も持たれている。そこで IM の光吸収・発光特性について量子化学計算により検討した。さらにねじれ運動と励起状態ダイナミクスの解明、効率良い蛍光物質のデザインを目的とする。



研究方法，計算方法

IM 分子の電子基底状態および最低電子励起状態に対して 2 次

の多配置参照摂動展開法 (CAS-PT2 法) による分子構造最適化計算を実施し、吸収および発光を与えている化学種の帰属を行った。自然軌道の決定に

表 1 垂直遷移エネルギーと振動子強度による吸収スペクトルの帰属

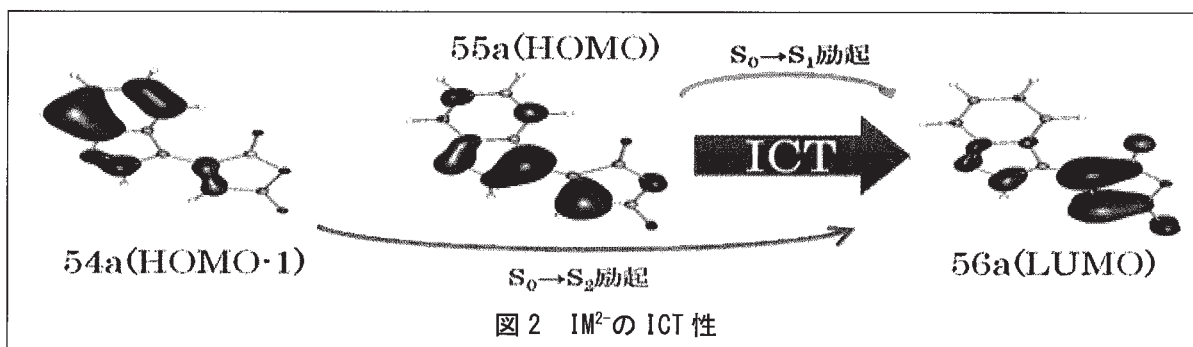
		λ (nm)			
	電子状態	エネルギー (cm^{-1})	振動子強度 (a_0)	理論値	実測値 ^a
IM ⁽²⁻⁾	S ₀	0			
	S ₁	25766	0.1826	388	396
	S ₂	33738	0.3559	296	270

は 3 状態平均の多配置参照 SCF^a アセトニトリル溶媒 (SC-MCSCF) 計算を行った。

最適化構造を得た後、分子内ねじれ運動の影響を検討するため、インドール環とマレイミド環の間のねじれ角のみを変化させ (他の構造パラメーターは最適化し) ねじれポテンシャルを求めた。全ての計算において基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用いた。

研究成果

表 1 にアセトニトリル溶液で観測されたインドール基とマレイミド基の両方から脱プロトン化した 2 価のアニオン (IM²⁻) 吸収スペクトルの帰属を示す。アセトニトリル溶液では、高エネルギー側には 296 nm、低エネルギー側には 388 nm に極大を持つバンドが観測され、IM²⁻が存在することが示唆される。図 2 は SC-MCSCF 計算により求めた分子軌道である。電子遷移はインドールの脱プロトンした部分に局在化した π -MO または π^* -MO のどちらかからマレイミドの脱プロトンした部分に局在化した π^* -MO に ICT を起こすことが示唆できる。また放射、無輻射過程には 3 つのパスが示唆される。

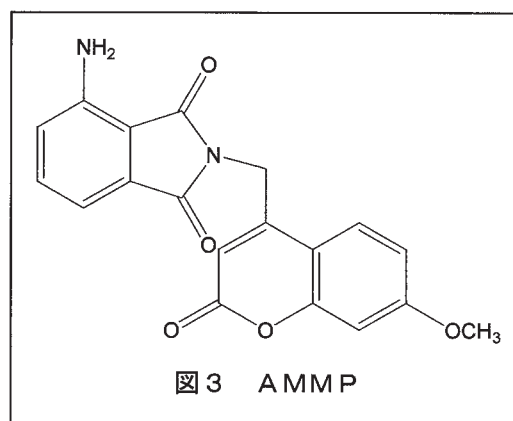


参考文献 [1] Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, Akihiro Uesaki, Ryoichi Kuwano, Manabu Kashiwabara, and Kiyoshi Zaitzu, "Bisindolylmaleimides with Large Stokes Shift and Long-Lasting Chemiluminescence Properties," *Organic Letters* **9**, 3583-3586 (2007); [2] Hiroki Agawa, Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, and Kiyoshi 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); [3] Kenichiro Saita, Manabu Nakazono, Kiyoshi Zaitzu, Shinkoh Nanbu, Hiroshi Sekiya, "Theoretical Study of Photo-physical Properties of Bisindolylmaleimide Derivatives," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8213-8220 (2009); [6] Manabu Nakazono, Ai Jinguji, Shinkoh Nanbu, Ryoichi Kuwano, Zilong Zheng, Kenichiro Saita, Yuji Oshikawa, Yuta Mikuni, Tatsuhiro Murakami, Yi Zhao, Shigeki Sasaki, Kiyoshi Zaitzu, "Fluorescence and chemiluminescence properties of indolylmaleimides: experimental and theoretical studies," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (in press).

2 クマリン誘導体における分子内エネルギー移動反応の理論的研究

研究目的, 内容, 成果

様々なクマリン誘導体は、カルボン酸の蛍光標識試薬として使用される。クマリン誘導体の多くは蛍光極大波長と蛍光強度は短く低いため、蛍光標識試薬としては難点であるが、これらの点が軽減されるとき、蛍光標識試薬としての実用性は増加する。その一方、その蛍光過程は蛍光エネルギー移動、光励起電子移動、または電荷移動によって理解されてきている。本研究では、より長い蛍光最大波長をもち、蛍光強度を増加させるため、3-amino-*N*-(7'-methoxy-4'-methyl-coumaryl)phthalimide (AMMP) (図3)の分子内エネルギー移動に焦点を合わせ、分子設計を行うことを目的とする。



研究方法, 計算方法

基底関数には、Dunning の cc-pVDZ 関数を用いた。各電子状態の平衡配置は、非経験的分子軌道法に基づく摂動法により求めた。具体的には構造最適化計算において、多配置参照 SCF (MCSCF) により分子軌道 (MO) を決定後、多配置参照摂動 PT2 (CASPT2) 計算により、ポテンシャルエネルギーを求めるとともに構造最適化を行った。また、これら一連の計算は量子化学計算プログラム MOLPRO2008.1 を用いた。

研究成果

電子基底状態の安定構造は、クマリン部分とフタルイミド部分が 90° にねじれた構造となった。また、得られた MO は Fig. 2 のようになった。このねじれ構造のため、HOMO (91a) では完全にクマリン部分で局所化 (7-methoxy-4-methyl-coumarin) における HOMO および単独分子でのフタルイミド 3AP (3-aminophthalimide) における LUMO と同様な MO となった。また、 S_0 - S_1 励起に比べ S_0 - S_2 励起の振動子強度が強いことから、 S_2 状態への光励起が優位であるという結果となった。そこでねじれ運動に注目したところ、 S_1 状態と S_2 状態におけるエネルギー差がねじれ角 90° では約 $10,000\text{ cm}^{-1}$ あったものが、 45° では 230 cm^{-1} 以下にまで減少した。これら AMMP の電子構造の特徴により、光を吸収後ねじれ運動とともにクマリン部分からフタルイミド部分への余剰エネルギーの伝達が起こり、フタルイミド部分からの発光が予想される。結果として、より長い蛍光最大波長をもち蛍光強度を増加させる実用的な蛍光標識試薬の可能性が予想された。

参考文献 Manabu Nakazono, Kenichiro Saita, Chika Kurihara, Shinkoh Nanbu, Kiyoshi Zaitseu, Intramolecular energy transfer in 3-amino-N-(7'-methoxy-4'-methylcoumaryl) phthalimide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **208**, 21-26, (2009).

3 ソフトウェアの開発

研究目的, 内容, 成果

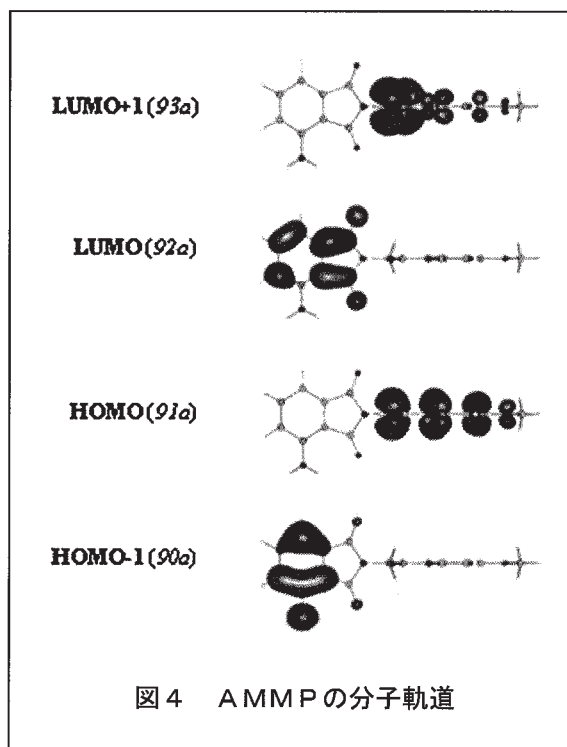
半古典論を基にした二つソフトウェア開発を今年も行った。

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、へ



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、Molpro2008.1 (<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

★**Shinkoh NANBU**, "Hydrogen encapsulation using non-adiabatic tunneling," 69th Okazaki Conference on "New frontier in quantum chemical dynamics," Feb/21-Feb/23 in 2010, Okazaki (招待講演) ; ★Ikuo Tokue, **Shinkoh NANBU**, "Dissociation dynamics after the SO₂ ($C^1B_2 \leftarrow X^1A_1$) excitation studied by wave packet propagation," 69th Okazaki Conference on "New frontier in quantum chemical dynamics," Feb/21-Feb/23 in 2010, Okazaki (招待講演) ; ★**南部伸孝**, 「大気科学における同位体濃縮現象」, 第8回同位体科学研究会, 2010年3月, 産業総合技術研究所 臨界副都心センター (東京). (招待講演) ; ★**南部伸孝**, 「一酸化二窒素同位体の光分解と同位体効果」, 宇宙地球同位体科学セミナー (2009年度) 2009年6月11日, 東京大学 理学系研究科 地球惑星科学専攻 宇宙惑星科学講座 (第2講座) (東京). (招待講演)

出版実績

★Manabu Nakazono, Kenichiro Saita, Chika Kurihara, **Shinkoh Nanbu**, Kiyoshi Zaitzu, Intramolecular energy transfer in 3-amino-N-(7'-methoxy-4'-methylcoumaryl) phthalimide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **208**, 21-26, (2009).

★A. Yamada, **S. Nanbu**, Y. Kasai, M. Ozima, "Mass-independent oxygen isotope fractionation in earth wind: first principles calculation," *Meteoritics and Planetary Science*, **44**, A223-A223 (2009).

★M. Ozima, A. Yamada, O. Abe, **S. Nanbu**, Y. Kasai, "Revisiting the cal oxygen isotope anomaly," *Meteoritics and Planetary Science*, **44**, A164-A164 (2009).

★H. Yang, K.-l. Han, **S. Nanbu**, G. G. Balint-Kurti, H. Zhang, S. C. Smith., M. Hankel, "Initial rotational quantum state excitation and isotopic effects for O(¹D) + HCl → OH + Cl (OCl + H)," *J. Theo. Comp. Chem.* **8**, 1003-1024 (2009).

★H. Zhang, S. C. Smith, **S. Nanbu**, H. Nakamura, "Quantum Mechanical Study of Atomic Hydrogen Interaction with Fluorinated Boron-Substituted Coronene Radical," *J. Phys. Condensed Matter* **21**, 144209/8pages (2009).

★Kenichiro Saita, Manabu Nakazono, Kiyoshi Zaitzu, **Shinkoh Nanbu**, Hiroshi Sekiya, "Theoretical Study of Photo-physical Properties of Bisindolylmaleimide Derivatives," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8213-8220 (2009).

★Sebastian O. Danielache, **Shinkoh Nanbu**, Carsten Eskebjerg, Matthew S. Johnson, and Naohiro Yoshida, "Carbonyl sulfide isotopologues: Ultraviolet absorption cross sections and stratospheric photolysis," *J. Chem. Phys.*, **131**, 024307/10pages (2009).

★T. Ishida, **S. Nanbu**, H. Nakamura, "Non-adiabatic *ab initio* dynamics of two models of Schiff base retinal," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4356-4366 (2009).

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、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取り扱う必要がある。そのため、周りの蛋白質の効果を取り込んだ金属蛋白質の電子状態計算は少ない。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 ヘム蛋白質がもたらす多様な機能の起源の理論的解明

ヘムは鉄イオンとポルフィリンからなる補酵素であり、様々な蛋白質中で電子伝達、酸素等の物質運搬、生化学反応の触媒として働くことが知られている。このようなヘムの多様性がいかにして生じるのかを明らかにするため、まずはヘムのポルフィリン環、特にポルフィリン環のゆがみ、ヘムポルフィリン環の置換基効果、ヘムプロピオン酸基のプロトン化、がヘムの電子構造（電荷密度および酸化還元電位）にどのような影響を与えるかについて密度汎関数法を用いて調べた。

1.2 シトクロム *c* 酸化酵素 Cu_A サイトの酸化還元電位に及ぼす周辺残基の効果についての理論的研究

呼吸の電子伝達系においてプロトン輸送を行うシトクロム *c* 酸化酵素だが、Cu_A サイトでシトクロム *c* から電子を受け取り、heme *a* を介して、酵素の触媒部位（heme *a*₃-Cu_B サイト）に電子を送る。このため、その還元ポテンシャルがどのように制御されているかは電子移動経路や反応機構を理解する上でも重要である。Cu_A サイトは、二核の銅イオンが二つのシステイン残基によって架橋され、銅-硫黄クラスターを形成しており、この周辺に二つのヒスチジン及びグルタミン酸が配位し、銅から2.6Åほど離れたところにメチオンが配位して非対称な配位子場を構成している。今回、周辺残基が、銅-硫黄部位の酸化還元電位に与える影響を計算化学的手法を用いて調べた。

1.3 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原子レベルで明らかとなり、自然株で非対称に分布することが示唆されている。これまでの計算ではこの非対称性を定性的に再現することに留まっていた。そこで本年度は、これらの実験値（超微細結合定数）を定量的に再現することを試みた。昨年度までのモデル（バクテリオクロ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もの）を用いて理論計算を遂行し、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原子レベルでより精密に検討した。

2. 研究方法, 計算方法

具体的な計画については以下に示す。

2.1 ヘム*a*モデル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、ビニル基は水素に、ハイドロキシフェルネシルエチル基はハイドロキシエチル基に、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。またヘム*b*モデルはヘム*a*モデルからホルミル基とハイドロキシエチル基を水素に置換したものを、ヘム*o*モデルにはヘム*a*モデルからホルミル基を水素に置き換えたものを用いた。基底関数として鉄イオンには Tatewaki-Huzinaga の 533(21)/53(21)/(41) に Hay の diffuse 関数を加えたものを、炭素、窒素、酸素には 6-31G(d)、水素には 6-31G を用いて、PW91PW91 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) を採用した。

2.2 月原等によって報告されているウシチトクロム*c*酸化酵素のX線結晶構造解析の結果を用いて (PDB ID: 1v54 (酸化型)、1v55 (還元型))、Cu_A 活性中心の構造をモデル化した。モデル化にあたってはまず第1配位子圏であるを取り出し、側鎖をメチル基でキャップした。ハイブリッドDFTであるB3LYP, B2LYPを用いて計算を行った。基底関数には銅イオンに Wachters+f、硫黄に 6-311+G*, その他に 6-311G* を用いた。また蛋白質環境の溶媒効果に関しては PCM (比誘電率 4.0) を採用した。

2.3 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。基底関数としては超微細結合定数を計算する際によく使われる EPR-II 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。

3. 研究成果

3.1 計算の結果、ポルフィリン環構造のゆがみやヒスチジンの回転、ヘムポルフィリン環の置換基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、プロトン化などの水素結合は周囲の電荷変化に強く影響することが明らかとなった。このようにヘム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、様々な蛋白質の電子移動の補因子として使えるのではないかと考えられる。一方、その電子移動の調整は水素結合を用いて行っているものと考ええる。また、酸化還元電位については、ヘムの構造ゆがみにより酸化型の不安定化を誘起したり、電子吸引性の置換基、強い水素結合生成により還元型を安定化することで電位は上昇し、より polar な環境のもとでは酸化型が安定化することで電位が下がることが明らかとなった。このことより蛋白質の polarity や水素結合、立体障害、およびヘムの置換基の微妙なバランスによって酸化還元電位が制御されていることが判明した。

3.2 周辺残基が存在する時としない時のクラスター部位の還元ポテンシャルを比較すると、手法、基底関数に関わらず約 1600 mV もの違いが現れてくることが判った。電子伝達蛋白質群が数 100 mV のオーダーの酸化還元電位を示していることから、周辺残基の銅-硫黄クラスター部位に対する酸化還元電位の影響は非常に大きいものがあることが明らかとなった。電子流入に関わる軌道は、酸化状態における β LUMO であるが、これが残基の効果を考慮することで軌道エネルギー的に不安定化することが分かり、この結果は、周辺残基によって、還元化ポテンシャルが大幅に変化することと対応している。 β LUMO の形状は、残基が存在しないクラス

ター構造の場合、対称的な分布をとっているが、残基が存在する時には、周辺の非対称性を反映して非常に歪んだものになることがわかった。また、 β LUMOの形状は、酸化型と還元型で差分電荷密度をとったときの形状に一致しており、これは、酸化状態に電子が流入したときの電子密度の増分であるから、電子流入には β LUMOがキーポイントになっており、周辺残基がクラスター部位の β LUMOを非対称に歪めることによってクラスター部位の酸化還元電位を都合の良い値に調整している可能性があることがわかった。

3.3 光合成細菌の光合成反応中心自然株のスペシャルペアカチオンラジカルの超微細結合定数を計算した。その結果実験値をほぼ定量的に再現することができた。(計算値と実験値の相関係数: 0.98) この計算条件で周囲のアミノ酸のスペシャルペアの電子状態に対する効果を再検討したところ、昨年度までの結果と同様の結果が得られた。さらに周囲のアミノ酸により起こるスペシャルペアの電子状態変化を原子レベルで調べたところ、クロロフィルの環2、4の炭素原子、炭素2¹と12¹の水素原子で変化が大きいことが分かった。加えて、変異株のモデル (L(L131)H, R(L135)L, L(M160)H, R(M164)L) において周囲のアミノ酸の効果を調べたところ、実験値の変化を再現し周囲のアミノ酸による効果は、変異株においても自然株と同じ原子上で大きいことが分かった。このことからそれらの原子は周囲の環境に対して敏感であることが示唆された。

4. 発表、出版実績

・口頭発表

★鷹野、山口、中村、Diradicals and Multiradicals: Theory and Experiment、2009 ベルギー、招待講演

★米澤、鷹野、山中、山崎、第47回日本生物物理学会年会、2009 徳島、招待講演

★鷹野、中村、日本化学会第90回春期年会、2010 大阪

・ポスター発表

★鷹野、中村、第9回蛋白質科学会、2009 熊本

★山崎、鷹野、中村、第9回蛋白質科学会、2009 熊本

★山崎、鷹野、中村、第12回理論科学討論会、2009 東京

★山崎、鷹野、中村、International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems、2009 京都

★山崎、鷹野、中村、第9回日本光合成研究会公開シンポジウム、2009 東京

★山崎、鷹野、中村、次世代生命体統合PJ分子スケールワークショップ、2009 東京

★鷹野、中村、日本生物物理学会第47回年会、2009 徳島

★山崎、鷹野、中村、日本生物物理学会第47回年会、2009 徳島

★山崎、鷹野、中村、スーパーコンピュータワークショップ2010、2010 岡崎

★鷹野、中村、The 2nd Biosupercomputing Symposium、2010 東京

★山崎、鷹野、中村、The 2nd Biosupercomputing Symposium、2010 東京

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

★鷹野、小泉、中村、*Inorganica Chim Acta* **2009**, 362, 4578.

★鷹野、中村、*Int. J. Quant. Chem.* **2009**, 109, 3583.

★鷹野、中村、*J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 954.

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。化学反応の進行に, 溶媒分子が直接かかわることが多い。多くの有機化学反応や生体内反応は溶媒とともに進行するにもかかわらず, 溶媒が分子としてどのように反応に関与しているのか, 明らかになっていないことが多い。反応を予測あるいは制御し, さらにその物質や生体高分子の機能を制御するためには, 溶媒分子の関与を定性的だけでなく定量的に, またエンタルピー的寄与だけでなくエントロピー的寄与も明らかにし, 反応への温度の効果も考慮に入れる必要がある。そのために, MO 法, MC 法, MD 法を組み合わせることにより, 平衡構造に相当する構造だけでなく, ある温度で存在しうるあらゆる可能性を考慮に入れる。

ポテンシャル関数を用いた古典 MD 法は, 生体高分子等の巨大分子の構造や振動数を見積もるために, 広く使われている。しかし, 古典力学に基づいて求めた構造や振動数が, 量子力学的に求めるものとどのような関連があるのか, 意識されないことが多い。そこで, その関連について, 明らかにする。「正しく」MD 法を適用することにより, 量子力学的手法で得る結果と同等の結果を古典 MD から得ることができる。

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。

3 研究成果

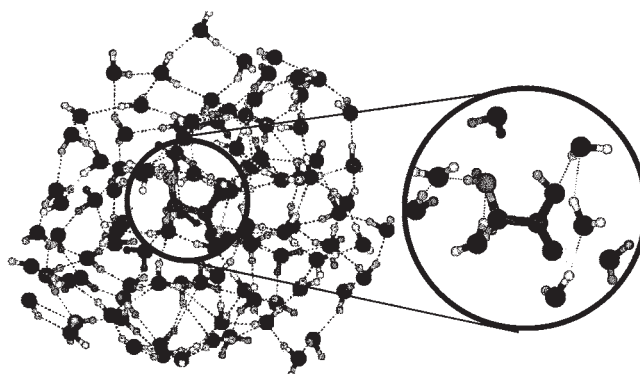
【1】QM/MM-MC 法による, グリシンの異性化に伴う水和自由エネルギーの変化と, QM/MM-MD 法による, 水溶液中におけるグリシンの IR スペクトル

化学反応は, 溶媒分子との相互作用があるという環境のもとで進行する。溶媒の中でも, 水分子には極性があり溶質分子に大きな影響を与えるため, 水溶液中での反応は特に溶媒効果を考慮する必要がある。そこで, 化学反応に直接関与する部分を QM(quantum mechanics)で, その他の部分を MM(molecular mechanics)で取り扱う QM/MM 法を用いることで, 多数の水分子中で進行する化学反応を取り扱う。

水溶液中の分子の安定性を議論するためには, 一つの水和構造だけを考慮するのでは不十分である。また, 反応の起こりやすさは, エネルギーではなく自由エネルギーが重要となる。そこで, モンテカルロ法で得た水和構造のアンサンブルに対し, 自由エネルギー摂動法を実行することで, 構造間の自由エネルギー差を計算する。アミノ酸は気相中では中性(NF:neutral form)だが, 水溶液中では分子内で電荷の分かれた両性イオン(ZW:zwitterion)が安定となり, 安定性が逆転する。水和効果に敏感なアミノ酸に対して, 水溶液中における自

由エネルギー計算を実行し、アミノ酸の異性化による自由エネルギーの差を求めた。また、溶質・溶媒間の水素結合構造を明らかにした。

また、QM/MM 計算に基づく MD 法計算のトラジェクトリーから、水溶液中における IR スペクトルを求めた。得られた双極子モーメントの自己相関関数をフーリエ変換することで、水溶液中でのグリシンの赤外スペクトルを得た。



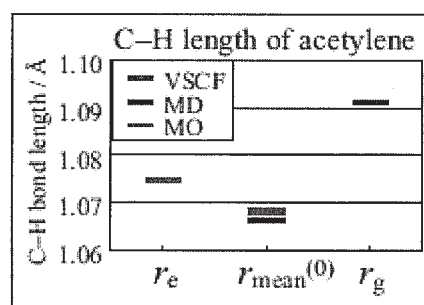
【2】多原子分子の、quasi-classical direct ab initio MD 法による平均構造と、量子力学的期待値との比較

非経験的分子軌道法の進歩により、「ポテンシャル曲面の底」に相当する「分子の平衡構造」は、理論的に容易に求めることができる。しかし、実測から得られる「構造」は、実験手法に依存して、異なる。また、振動励起状態における分子の構造についても、得られていない分子が多い。そこで、「分子の構造」の概念をあらためて検討し、実験から得られる「構造」、量子力学的に得られる「構造」、古典力学的に得られる「構造」の対応関係を明らかにする。

Quasi-classical direct ab initio MD 法 と Fourier grid Hamiltonian (FGH)法 を OH および OD ラジカルに適用し、古典と量子力学の結果を比較した。計算レベルは、MP2/aug-cc-pVTZ である。また、 H_2O , C_2H_2 について、quasi-classical direct ab initio MD 法 と vibrational self-consistent field 法 を適用することにより、古典と量子力学の結果を比較した。計算レベルは、MP2/aug-cc-pVDZ と MP2/aug-cc-pVTZ である。

量子力学的な振動レベルを考慮に入れることで、古典 MD による平均構造は、量子力学的に得た構造、および実測から得られる構造と一致することを明らかにした。また、 C_2H_2 については、 $r_g(\text{C-H})$ は平衡構造 $r_e(\text{C-H})$ より長い、 $r_{\text{mean}}^{(0)}(\text{C-H})$ (すなわち、 $r_z(\text{C-H})$) は、 $r_e(\text{C-H})$ よりわずかに短い、という結果を得た。実測はまだない。実測の結果が待たれる。

(論文リスト[2]参照)



4 発表, 出版実績または予定

★吉田&相田 13th ICQC, 2009 年 7 月 Finland, ★三枝&相田, International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity, 2009 年 7 月京都★赤瀬&相田, 第 32 回情報化学討論会 2009 年 10 月山口★坂田&相田, 第 3 回分子科学討論会 2009 年 9 月名古屋★山田&相田, 第 6 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2009 年 12 月東広島★宮本&相田, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月大阪 (他多数)

[1] 実数値 GA を用いた薬物標的 GPCR の活性型立体構造の探索, 石野 洋子, 原田 隆範, 相田 美砂子 人工知能学会論文誌, 24(5), 386-396 (2009).

[2] Structures of Molecules in Ground and Excited Vibrational States from Quasiclassical Direct ab Initio Molecular Dynamics, T. Yamada & M. Aida, *The Journal of Physical Chemistry A*, in press (2010).

理論化学計算を積極的に活用した高選択的有機合成反応の開発

Theoretical Study for Development of Highly Selective Organic Reaction

○赤倉 松次郎 (愛知教育大学)

1 研究目的、内容

これまでの有機合成化学反応のデザインは、反応触媒と反応基質との複合体を考察し、立体的環境および複合体の反応性を推測することにより行われてきた。また立体制御を考察する場合は、反応基質と反応触媒が大きな相互作用を有す部分の近辺を重視し、得られる生成物の立体選択性を予測していた。しかし今後、遠隔不斉誘導を含む反応、カスケード型反応に代表されるような、単純な面遮蔽による推測では予測困難な反応がより重要なものになるものになると考えられている。このような反応の開発を行う際に、従来の手法で対応しようとすれば、多くのロスを生み、非常に効率の悪い開発過程となってしまう。反応開発の効率をも重視した、新たなアプローチが必要となる。反応デザインは新たな段階に入り、1つの解決法として、理論化学計算が反応デザインを先導する手法が試みられるようになるであろう。

本研究では、「反応デザインのための理論化学計算」の第一段階として、反応デザインを行う際に、積極的に情報供与を行うことを試みた。幾つか実験による情報提供を受け、それを基に反応解析を行い、重要な因子、あるべき状態などを示す。それを基に、さらなる実験を重ね、理論化学計算により得られた情報の確認を行う。この作業の繰り返しにより、困難な課題の解決を行う。実験化学と理論計算化学のコラボレーションを目指したものである。

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 法等を用いた検討も行った。計算は、Fujitsu PRIMEQUEST, SGI Altix4700 上で行った。

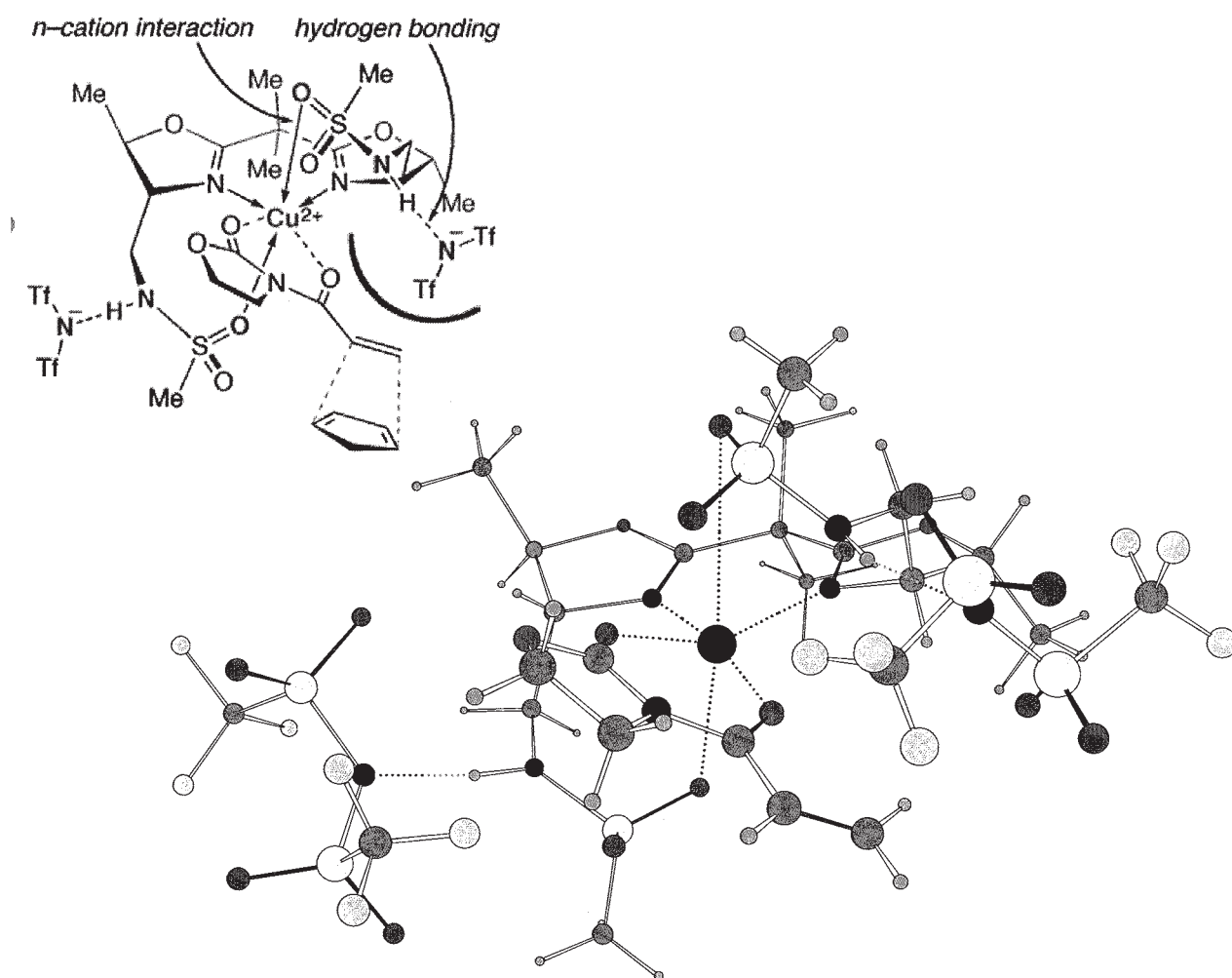
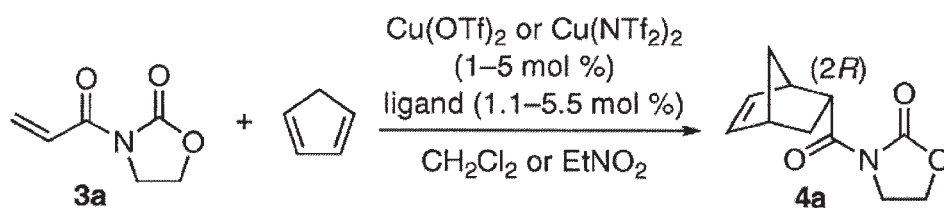
3 研究成果

スルホンアミド置換基を有する銅カチオン型ルイス酸触媒を用いた不斉 Diels-Alder 反応

4,4'位に置換基を有するビス(オキサゾリン)-銅触媒による不斉 Diels-Alder 反応の開発時に発生した置換基に関する不可解な現象について、名大院工の石原一彰教授より相談を受け、その現象を着手した。可能なモデルを想定し、理論化学計算での結果と実験結果の照合を行い、実験事実の解明を行った。

ビス(オキサゾリン)面と二配位性のジエノファイルは、銅カチオンを中心とし、おおそ平面4配位型で形成される。ルイス塩基部分を有する側鎖においては、銅カチオンと相互作用を持ち、軸方向に位置する。そのため側鎖が固定され、さらにカウンターアニオンを引き離す性質を持つことが確認された。実験データでは、電子的に陽性な水素原子を有する側鎖は持たないものと生成物の立体選択性において異なった傾向を示していたが、本研究によって、電子的に陽性な水素原子を有する側鎖のケースでは、カウンターアニオンとその水素原子との間に相互作用を生み、カウンターアニオンの位置を拘束する傾向があることが解った。

これらの事実をふまえて側鎖の改良を行った結果、側鎖によるカウンターアニオンの中心金属カチオンからの解放、側鎖による拘束、さらにはカウンターアニオンによる反応制御という新しい概念を有す高機能・高活性・高選択的ルイス酸触媒の開発が可能となった。



4 発表、出版実績または予定

★Joshua N. Payette, Matsujiro Akakura, Hisashi Yamamoto *Eur. J. Org. Chem.* 投稿中

★Akira Sakakura, Rei Kondo, Yuki Matsumura, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17762-17764.

○田原太平、竹内佐年、山口祥一、石井邦彦、渡邊秀和、服部達哉
(理化学研究所 田原分子分光研究室)

1.1 研究目的、内容

1.2 研究方法、計算方法

1.3 研究成果

FT power

x100

Wavenumber / cm^{-1}

20 94 98 125 140 191 261 282 290 410 438 454 502 603 660 704 784

– 95 –

2 空気/水界面におけるクマリンC110、PNA(パラニトロアニリン)、DEPNA (ジメチルパラニトロアニリン)の挙動についての研究

2.1 研究目的、内容

第2高調波発生(SHG)、電子和周波発生(ESFG)などの実験的手法、および分子動力学(MD)、分子軌道法(MO)を総合的に用いて、クマリンC110、PNA および DEPNA 分子の空気/水界面での挙動を調べる。二次非線形感受率のテンソル成分や絶対配向を理論によって求め実験と比較する。さらに配向の角度分布や、外側の水和構造の様子などを計算し、実験だけでは明らかにできない重要な分子挙動を理論的に解明する。

2.2 研究方法、計算方法

MDはライブラリのNAMDを用いて、古典力場パラメータでシミュレーションした。時間ステップは1fsとして、速度verlet法でMDを行なった。ミクロカノニカルを用い室温を保つように調節した。シミュレーション領域は、1辺が32Åの2次元の周期境界条件を置き、水約1000分子の中にC110、PNAまたはDEPNAを1分子置いた。MOはDALTONおよびライブラリのGAUSSIAN使い、TDDFT法により S_1 励起状態の超分極率を計算した。

2.3 研究成果

空気/水界面のC110、PNA、DEPNA分子の配向分布は、MOで算出した超分極率とESFGから求めた配向と一致する。二次の非線形感受率を計算して、SHGデータを再現し、実験結果と比較すると、図2のように、界面の屈折率をC110は水、PNAとDEPNAはShenらの中間値とすると、よく一致する。分子面を含む2次元の水分子の密度分布を調べると、C110は水分子と触れている部分がより広く、PNAとDEPNAはより狭くなっていて、界面の屈折率の値に反映すると考えられる。

3 発表、出版実績または予定

★ “Half hydration” at the air/water interface revealed by HD-ESFG spectroscopy, polarization SHG, and MD simulation” H. Watanabe, S. Yamaguchi, S. Sen, A. Morita, T. Tahara, J. Chem. Phys. in press

★ “Coherent nuclear motion in ultrafast photo-induced tetrahedral to square-planar structure change of bis-diimine copper(I) complex” M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. submitted.

★分子科学討論会、エクストリームフォトリニクスシンポジウムなど学会発表6件

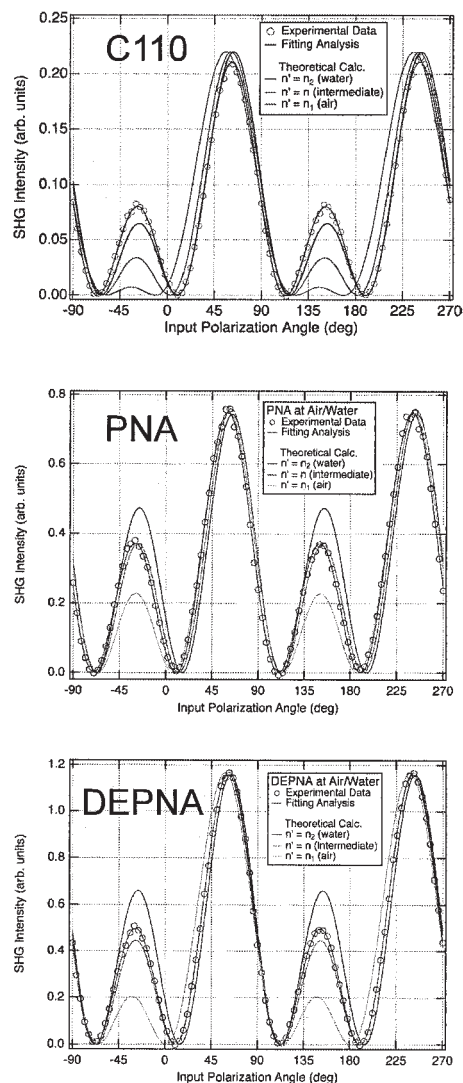


図 2.

図 2. 理論と実験の SHG データの比較。青い丸は実験値で、青い線はそれをフィットした曲線。理論は MD の配向と MO の超分極率から求めた非線形感受率を用いて求めた。黒、赤、緑の線が理論値で、界面の屈折率をそれぞれ、水、中間値、空気にして算出。

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、岩田 潤一*、内田和之、藤本義隆**、合田義弘***、栗田貴弘*、
松下雄一郎、西川満、小泉健一、田中倫子、Sung Dongchul、
五十嵐真之*、高井健太郎*、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)

** (東京工業大学理工学研究科)

*** (東京大学理学系研究科)

1 研究目的、内容

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

2 研究方法、計算方法

本年度の当グループでの研究成果は密度汎関数理論によって得られている。全エネルギー・電子構造計算においては、原子核と殻電子は第一原理的に構成される擬ポテンシャルでシミュレートされ、価電子同士の相互作用は密度汎関数法の、主に、局所密度近似 (LDA)、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) で扱った。一方、Hartree-Fock 近似の利点を取り入れたハイブリッド近似を開発し、その妥当性を検証した。

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いた。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。

実空間での離散メッシュの導入による計算手法、Real Space Density Functional Theory (RSDFT) 法は、今後の超並列マルチコア・アーキテクチャ・コンピュータ上での、高効率 DFT 計算を目指したものである。平面波基底を導入した従来手法では、Fast Fourier Transform (FFT) が必須の計算要素であるが、これは超並列コンピュータ上では、極めて重い通信負荷を生み出す。RSDFT では、全ての量を実空間メッシュ上で計算するので、本質的に FFT を必要とせず、次世代アーキテクチャ・コンピュータに適した手法である。さらに、様々な線形計算において、並列アーキテクチャに適したアルゴリズムの採用により、現時点では、1024CPU での

線形計算実効効率 70-80%、全体での実効効率 20%を達成している。

CPMD は物質内でのダイナミクスを、量子論に立脚した計算手法で解明する、現時点での最も有用な手法のひとつである。しかし、現在までの CPMD シミュレーションは、必ずしも統計的有意性、あるいは長時間ダイナミクスを追跡できていなかった。我々は、CPMD を実空間スキームで実行することにより、大規模・長時間のシミュレーションを可能にしようと考えている。2009 年度には、CPMD 実空間コードを開発した。現在、従来法である平面波基底 CPMD 計算の結果と、1 対 1 の比較検討を実行中であり、RSDFT-CPMD における、新たな問題点とその解決が進んでいる。

3 研究成果

RSDFT による Si ナノワイヤーの電子構造

直径 4 nm、8nm、10nm の Si(001) ナノワイヤーのバンド構造が計算された。伝導帯の 6 つの谷が、ワイヤーへの量子閉じ込めにより、2 つと 4 つに分かれ、ワイヤー直径を調整することにより、ブリルアン域中心に伝導帯ポケットが出現することが判明した。このポケットはワイヤーに沿った方向には軽い有効質量をもつ。またワイヤーの側面にラフネスを導入した、14366 原子から成る系（図 1）に対してバンド構造計算が実行され、ラフネスが新たな電子状態の出現に関与していることが明らかとなった(図 2)。

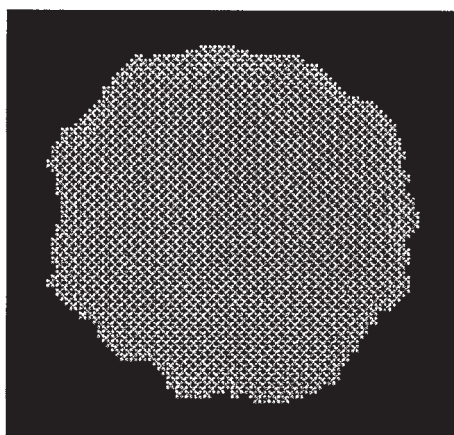


図1:直径 10nm、酸化等による側面ラフネスが発生している Si(100)ワイヤーの断面図と電子密度分布。単位胞中には 14366 原子が存在する。

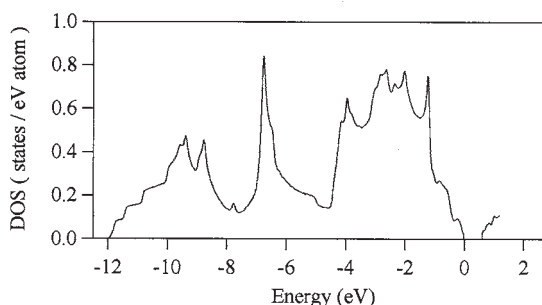


図 2:直径 10nm、酸化等による側面ラフネスが発生している Si(100)ワイヤーの電子状態密度。エネルギーの 0 は価電子帯上端。スパイク状のピークが見られる。

RSDFT による Si 基板上 Ge 薄膜の転位芯構造

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、ポストスケーリング時代の 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（図 3）。また図 4 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。

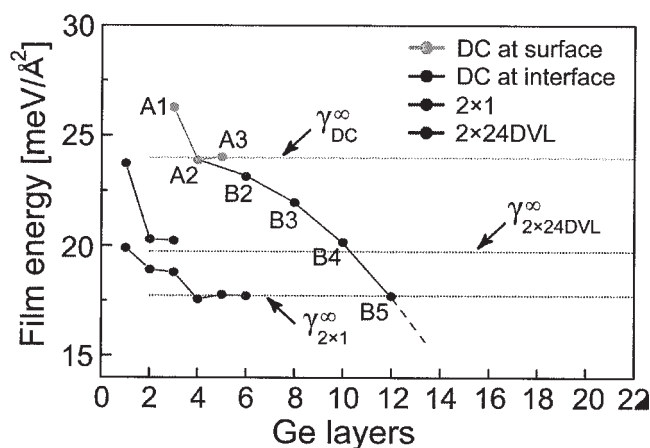


図 3: Si 上の Ge 薄膜の薄膜エネルギー。Ge 薄膜層の厚さに対してのプロット。転位芯のない、2x1 構造 (γ_{2x1})、表面ダイマー欠損 2x24 構造 (γ_{2x24})、に比して、界面に転位芯構造の存在する Bn 構造は、転位芯上の Ge 被覆相が厚くなるにつれ、安定化する。

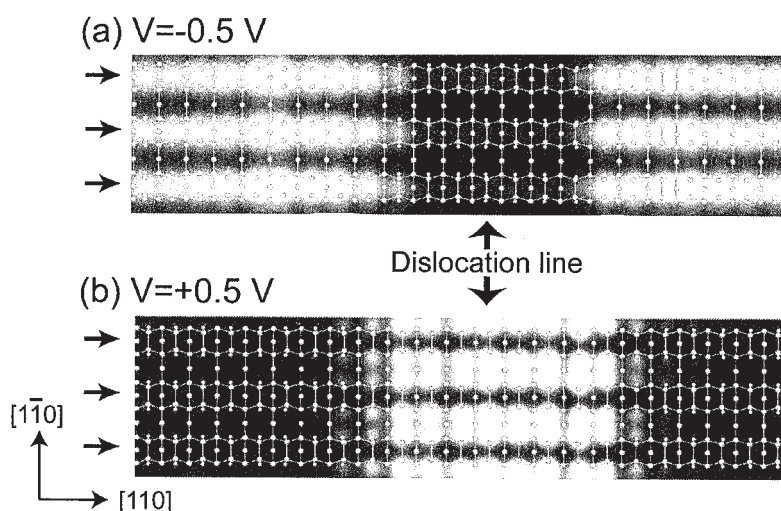


図 4: 90 度刃状転位芯構造の STM 像の計算結果。バイアス電圧 V が負の場合が占有電子状態、正の場合が非占有電子状態の像を表す。転位芯上に原子層が存在するにもかかわらず、転位芯の位置は明瞭に観測され、像は顕著なバイアス電圧依存性を示している。

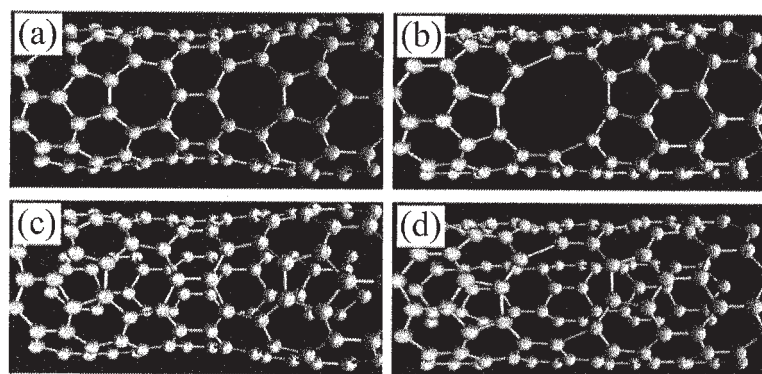


図 5: 単層ナノチューブでの線状原子空孔はボンド再結合により修復され(a)、円状欠陥(b)よりエネルギー的に安定となる。一方、二重層ナノチューブでは、線状修復欠陥(c)は層間の斥力により円状欠陥(d)よりエネルギー的に不利となる。

RSDFT によるカーボンナノチューブの原子空孔の形態

カーボンナノチューブにおける欠陥の同定は、ナノチューブをエレクトロニクスで活用するためには、避けて通れない喫緊の課題である。たとえば、単層ナノチューブに電子線を照射すると、チューブはその完全性を保ったまま細くなること、二重層ナノチューブでは、今度は大きな円状の穴が空くことが実験的に見だされてきた。我々は、これが電子線によって生じた原子空孔の安定形態の違いによるものと予想し、RSDFT

計算により、単層ナノチューブでは、原子空孔は線上に配置し、完璧なボンド再結合により細化すること、二重層ナノチューブでは層間斥力ポテンシャルにより、その細化が抑えられ、円状の空孔形態となることを見出した（図5）。

4 発表論文と招待講演

発表論文

- ★ 1. M. Nishikawa, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, "Morphology of Vacancy Aggregates in carbon nanotubes: Thinning Control due to Interwall Interaction" Phys. Rev. B **81**, 205542 (2010).
- ★ 2. Y. Fujimoto and A. Oshiyama, "Atomic Structures and Energetics of 90-degree Dislocation Cores in Ge Films on Si(001)" Phys. Rev. B **81**, 205309 (2010).
- ★ 3. K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi, A. Oshiyama and Y. Shigeta, "Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Pairs" J. Phys. Chem. B **114**, 6567-6578 (2010).
- 4. J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, "Large-scale first-principles electronic structure calculations for nano-meter size Si quantum dots", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 8, p.48 (2010).
- 5. J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada & K. Yabana, "A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory", J. Comp. Phys. **229**, 2339 (2010).
- 6. Kamiya K, Shigeta Y, Oshiyama A, "Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase" AIP Conference issue 1102, 257-261 2009.
- ★ 7. K. Uchida and A. Oshiyama, "Electronic-Structure Calculations for Carbon Nanotube Capacitor with a Dielectric Medium", Phys. Rev. B **79**, 235444 (2009).
- ★ 8. K. Uchida and S. Okada, "Electronic properties of a carbon nanotube in a field-effect transistor structure: A first-principles study", Phys. Rev. B **79**, 085402 (2009).
- 9. 宮崎剛、押山淳, "電子状態の第一原理計算の現状と課題：大規模系への対応の現状と課題" 日本物理学会誌, **64**, 248-255 (2009).
- 10. A. Oshiyama and S. Okada, "Roles of Shape and Space in Electronic Properties of Carbon Nanomaterials", in The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology Volumes 1,2,3, (Oxford University Press, 2009).

招待講演

- 1. A. Oshiyama, "Large-Scale Density Functional Calculations for Silicon and Carbon Nanostructures", Conference on Computational Physics 2009 (Kaoshing, Taiwan, December 15 - 19, 2009).
- 2. A. Oshiyama, "Large-Scale Density Functional Calculations in Real Space Scheme", Int. Workshop on Computational Physics and Materials Sciences: total energy and force method (Shanghai, January 7 - 9, 2010)
- 3. A. Oshiyama, "Large-Scale Density-Functional Calculations for Atomic and Electronic Structures of Si Nanowires" PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists (October 13-14, 2009, Tokyo, Japan).

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)

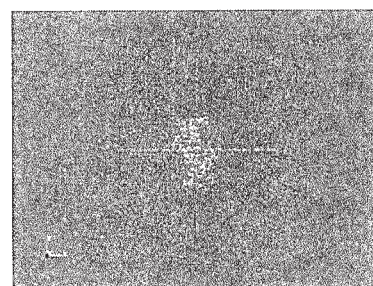
1 研究目的、内容

1.1 背景

本研究の究極の目的はタンパク質の機能を明らかにすることであるが、広く知られているとおりタンパク質が機能を発揮する上では周辺にある水分子の存在が欠かせない。そこで本研究ではまずタンパク質などの溶質分子が周りの水分子と動的にどのような相互作用をするのかを解明することを目指した。タンパク質と周りの水とが動的に相互作用していることを示唆する実験結果としては、かなり普遍的に溶媒分子の周りの水分子は、バルク水とは違い早いピコ秒スケールの緩和と遅いナノ秒スケールという二段階の緩和を示すことが知られている(Nandi ら、J. Phys. Chem. B, 101, 10954(1997))。また、東北大の鈴木誠らの誘電緩和測定においては、電荷密度が高い溶質周辺に高い並進易動度をもつハイパーモーバイル水と呼ばれる水の存在が指摘されてきた。一方で、水を低温にすると 220K をさかいに水の緩和挙動が質的に遅くなり(Angell ら、Nature 398, 492 (1999))、ちょうどその温度をさかいにして水中のタンパク質の活性も失われてしまうことが知られている(Baguchi ら、Chem. Rev. 105, 3197(2005))。以上の実験結果は水とタンパク質が動力的に相互作用していること、および水の動力学がタンパク質の機能発現に重要な役割を担っていることを示唆している。しかし、分子論的にタンパク質と周りの水とが動力的にどのように相互作用しているのかということに関しては、まだほとんど明らかにされていない。

1.2 目的と内容

本研究に於いては、その点を明らかにするため、我々は、タンパク質などの溶質周りの水の集団的な動きを抽出するための粗視化の方法論、ならびに、生体分子の構造変化と生体分子「近傍」の水の動態場との動的相互作用をラグランジェ協同構造と呼ばれる概念を通して解析する手法を新規に開発した。具体的には、手始めに、図 1 に示す室温環境下における 11 対の A-T ペアからなる DNA 分子まわりの水分子の動態構造について解析を行った。



水中の DNA (システムサイズ $100\text{\AA}^3$, 総原子数 90386、圧力 1atm, 温度 300K)

2 研究成果

例として、粗視化スケールを細かいものから粗いものへと変化させたときの図を(図 2)に示す。粗視化のスケールが粗くなるにつれて個々の水分子は見えなくなり、水の作り出す大域的な密度場が浮かび上がるのが分かる。そのような粗視化を行う場合に重要なことは、もともと系が持っている対称性並びに保存則を

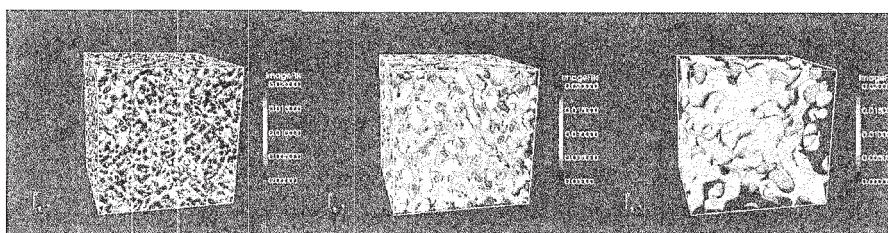


図2. 水分子の密度場を粗視化したもの(右から粗視化スケール 1.0/0.625, 1.0/1.25, 1.0/2.5 (nm⁻¹))

保つように粗視化をすることである。例えば、密度場およびその流れは連続の式と呼ばれる物質質量保存則を満たしている必要があるのだが、本研究では、保存則と整合するような粗視化の方法論を構築した。つまり、粗視化された密度場(図2)とその流れもまた連続の式を満たす。次に、以上のようにして得られた水が集団的に作り出す場が溶質分子の動力学にどのような影響を与えるのかを調べるために、図1に示す系に於いて、水分子が集団的に作り出す Lagrangian Coherent Structure(LCS)と溶質分子である DNA 分子の動力学との関係を解析した。LCS とは Haller(G. Haller ら、Chaos, 10(1), 99-108 (2000); Physica D, 149(4), 248-277 (2001); Physics of Fluids, 13(11), 3365-3385 (2001); Physics of Fluids, 14(6), 1851-1861 (2002))により提案され、Shadden によりその名が与えられたものであり、簡単に言うと流れがちょうど二つに泣き別れる面をつなぎ合わせたものである。Lekien らにより(Lekien ら、J. Math. Phys. 48, 065404 (2007)) その構造の理論的基礎付けが与えられ、LCS は、水分子が横切ることができず、そのような面があるとその面の法線方向に面から引き離そうとする力が働くことが示されているため、溶質分子の動力学および溶質分子周りの水分子の動力学を理解する上で重要な役割を果たすと期待される。以下に、DNA 周辺に水が作り出す LCS を可視化したものを示す。

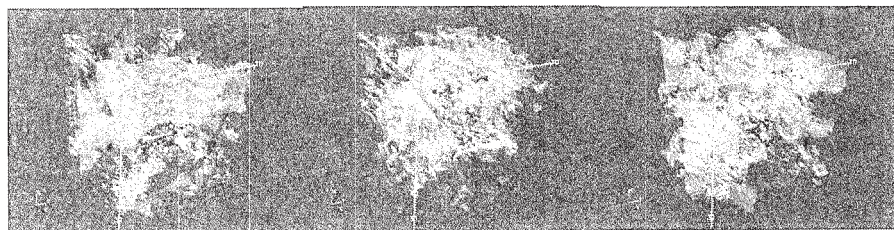


図3. DNA 分子の周りの水が集団的に作り出す LCS (左から 0ps、1ps、2ps のスナップショット (赤が通常の LCS、青が時間反転したときの LCS))

DNA 分子との動力的な関係をより詳しくみるために上のスナップショットを、DNA 分子を含む面でスライスしたものを図4に示す。図4の白の矢印で示した赤い LCS が DNA 分子に食い込み再び離れるのに対応して、白のまるで囲んだ部位の構造変化が起こっていることが分かる。これは生体分子の構造変化が水の集団的な動態場の「幾何構造」によって決定される可能性があることを示唆している。我々が開発した解析手法は、生体分子の構造変化と生体分子「近傍」の水の動態場との動的相互作用を解明するものと期待される。



図4: LCS と DNA 分子の残基との相互関係

このほか、熱的に揺らぐ環境下における化学反応の決定性およびその量子性に関する研究、一分子時系列情報から高次元自由エネルギー地形の成立の可否を検定し、データ駆動的に再構成する解析理論などの開発を行った。

3 発表、出版実績または予定

発表実績(2009-2010)

★Akinori Baba and Tamiki Komatsuzaki "Construction of an Effective Free Energy Landscape from Single-Molecule Time Series" International Symposium on *Reaction Dynamics of Many-Body Chemical systems*, Kyoto Univ. June 22-24, 2009 (poster)

★Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki "Determinism and fluctuation in condensed phase chemical reactions" International Symposium on *Reaction Dynamics of Many-Body Chemical systems*, Kyoto Univ. June 22-24, 2009 (poster)

Kazuto Sei, Chun Biu Li, and Tamiki Komatsuzaki "Time series analysis of mechanosensitive ion channel dynamics" International Symposium on *Reaction Dynamics of Many-Body Chemical systems*, Kyoto Univ. June 22-24, 2009 (poster)

Chun Biu Li, Mikito Toda and Tamiki Komatsuzaki "Does No-return Transition State always exist above the Reaction Threshold?" International Symposium on *Reaction Dynamics of Many-Body Chemical systems*, Kyoto Univ. June 22-24, 2009 (poster)

★Akinori Baba and *Tamiki Komatsuzaki "Free energy landscape from single molecule time series of biomolecules" International Symposium on *Reaction Dynamics of Many-Body Chemical systems*, Kyoto Univ. June 22-24, 2009 (invited)

Tamiki Komatsuzaki "Multiscale Complex Network and Effective Free Energy Landscape extracted from Single-Molecule Time Series ", Telluride Workshop on *Single Molecule Dynamics*, Telluride, CO USA, June 22-June 26, 2009 (invited)

Tamiki Komatsuzaki, "Free Energy Landscape for Single Molecule "Telluride Workshop on *The Complexity of Dynamics and Kinetics in Many Dimensions*, Telluride, CO USA, June 29-July 3, 2009(organizer's talk)

Chun Biu Li "Data-driven Multiscale Modeling of Single Molecule Experiments from Time Series Analysis" International Symposium "Innovative Nanoscience of Supramolecular Motor Proteins, Kyoto, September 8-10, 2009 (poster)

★Tamiki Komatsuzaki "Dynamical Origin of Change of States in Chemical Reactions and Conformation Changes--Toward Biological Functions under Thermal Fluctuation" RIES-CIS Mini-workshop on *Nano/Bio/Quantum Science*, National Chiao Tung University, Taiwan, Dec10, 2009(invited)

★S. Kawai and T. Komatsuzaki: "Time-dependent quantum normal form and control of chemical reactions", International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto (2010-01) (poster)

★S. Kawai and T. Komatsuzaki: "Nonlinear dynamics of chemical reactions in thermal fluctuating environments", International Symposium on *Molecular Theory for Real Systems*, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University (2010-01) (poster)

Tamiki Komatsuzaki, Chun-Biu Li, Akinori Baba "Extracting Complex Network and Effective Free Energy Landscape of Protein Fluctuation From Single Molecule Time Series" Biophysical Society 54th Annual Meeting, San Francisco, California, Feb 20-24,2010 (poster)

T. Komatsuzaki : "Extracting a Multidimensional Free Energy Landscape from a Scalar Single-Molecule Time Series", International Symposium on *Joint Research Network on Advanced Materials and Devices "Chou"*, Tomakomai, Hokkaido (2010-03) (invited)

★Akinori Baba, Tamiki Komatsuzaki "Multidimensional Energy Landscapes in Single Molecule Biophysics", International Symposium on *Joint Research Network on Advanced Materials and Devices "Chou"*, Tomakomai, Hokkaido (2010-03) (poster)

Chun Biu Li, Haw Yang, Tamiki Komatsuzaki "Extracting and Quantifying the Multiscale Complex Networks Constructed from Single-Molecule Time Series", International Symposium on *Joint Research Network on Advanced Materials and Devices "Chou"*, Tomakomai, Hokkaido (2010-03) (poster)

★Hiroshi Teramoto, Tamiki Komatsuzaki: "Roles of water molecules for structural transitions of solute molecules", International Symposium on *Joint Research Network for Advanced Material and Devices "Chou"*, Tomakomai, Hokkaido (2010-03) (poster)

出版実績(2009)

Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki: "Dynamic pathways to mediate reactions buried in thermal fluctuations. I. Time-dependent normal form theory for multidimensional Langevin equation", *Journal of Chemical Physics*, **131**: 224505-11pages (2009).

Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki: "Dynamic pathways to mediate reactions buried in thermal fluctuations II: numerical illustrations using a model system", *Journal of Chemical Physics*, **131**: 224506-9pages

(2009). This article was selected as the December 2009 issue of JCP: BioChemical Physics.

Chun Biu Li, Haw Yang, and Tamiki Komatsuzaki: "New Quantification of Local Transition Heterogeneity of Multiscale Complex Networks Constructed from Single-Molecule Time Series", *Journal of Physical Chemistry B*, **113** (44), 14732–14741 (2009).

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).

出版予定

★Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki 'Nonlinear Dynamical Effects on Reaction Rates in Thermally Fluctuating Environments' *Physical Chemistry Chemical Physics* in press.

★Shinnosuke Kawai and Tamiki Komatsuzaki 'Hierarchy of Reaction Dynamics in a Thermally Fluctuating Environment' *Physical Chemistry Chemical Physics* in press.

C. B. Li and T. Komatsuzaki: "Extracting the Underlying Unique Reaction Scheme from a Single-Molecule Time Series", *Cell Signaling Reactions: Single-Molecular Kinetic Analysis* (Springer) in press

Akinori Baba and Tamiki Komatsuzaki 'Multidimensional Energy Landscapes in Single Molecule Biophysics' *Advances in Chemical Physics*, in press.

David M. Leitner, Yasuhiro Matsunaga, Akira Shojiguchi, Chun-Biu Li, Tamiki Komatsuzaki, and Mikito Toda "Non-Brownian Phase Space Dynamics of Molecules, the Nature of their Vibrational States, and non-RRKM Kinetics" *Advances in Chemical Physics* in press.

Shinnosuke Kawai, Hiroshi Teramoto, Chun-Biu Li, Tamiki Komatsuzaki, Mikito Toda, "Dynamical Reaction Theory based on Geometric Structures of Phase Space" *Advances in Chemical Physics* in press.

Tamiki Komatsuzaki, Akinori Baba, Shinnosuke Kawai, Mikito Toda, John E. Straub, R. Stephen Berry "Ergodic Problems for Real Complex Systems in Chemical Physics" *Advances in Chemical Physics* in press.

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

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

小田 彰史（東北薬科大学）

1 研究目的、内容

本研究では、計算機によるドッキングによって予測されたタンパク質ーリガンド複合体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。計算機によるドッキングは *in silico* 創薬において重要な手法の一つであり、予測構造の生成法・評価法ともに様々に研究されている。タンパク質ーリガンド複合体構造を予測する手法は数多くあり、またそれら进行评估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ーリガンド間の結合自由エネルギーを簡便に算出するための近似関数であるが、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、タンパク質ーリガンド複合体予測構造の分子シミュレーションを行い、人工的に生成した複合体構造に対して分子シミュレーションがどのように機能するかを調査した。スコア関数を作成する際の目的関数としては一般に実験値が使用されるが、「ドッキングに失敗した構造」の結合自由エネルギーを実験で算出することは不可能であるため、分子シミュレーションによって人工的に生成した構造の評価を行うことは非常に重要である。また、複合体予測構造の古典的分子シミュレーションを行う場合、リガンドの力場パラメータが必須となるが、アミノ酸に比べてリガンドのパラメータについては未整備なものも多い。さらに補酵素やセレン含有アミノ酸など、タンパク質側の構成要素についてもパラメータが十分用意されていない場合がある。そこで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。

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）を使用した。MD には Altix4700 にインストール済みの AMBER 10 を用いた。本研究では複合体の周囲に明示的に水を配置した系の MD シミュレーションを行った。使用した系は PDB ID 1nnb および 1ppc であり、これらはいずれも GOLD によるドッキングで「正解」と「不正解」の両方のポーズが得られた系である。また 1nnb は連続体溶媒モデルでのシミュレーションでも比較的妥当な計算が可能であった系であるが、1ppc は連続体溶媒モデルでは構造が大きく崩れてしまった系である。この両者のシミュレーションを行うことで、明示的に水分子を付加した MD シミュレーションの複合体構造選別における能力を評価する。これに加えて、ヒトタンパク質イソアスパラギン酸・D-アスパラギン酸メチル転移酵素（PIMT）とそのペプチド基質との複合体構造についてもドッキングを行い、MD シミュレーションによって複合体構造の選別が可能であるかどうかを評価した。これらの計算に際しては、構造最適化後 300 K までの昇温 MD を行い、その後 production MD を 10 ns に渡って実行した。また、補酵素およびリガンドのための力場パラメータおよび原子電荷の計算については、硫黄含有およびセレン含有化合物についての量子化学計算を行った。使用したソフトウェアは Gaussian03 である。硫黄含有系

については CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31G(df,p)によるチオエステルの力場パラメータおよび原子電荷計算を行った。セレン含有系については、密度汎関数法および分子軌道法によるセレノシステインの構造最適化を行っている。手法としては B3LYP および 2 次の Møller-Plesset 摂動法 (MP2) を使用し、様々な基底関数を用いた場合の結果を比較した。

3 研究成果

まず、明示的な水分子を付加したタンパク質-リガンド複合体の MD シミュレーションについては、初期構造からの root mean square distance (RMSD) を計算し、構造の変化について評価を行った。その結果、1nnb, 1ppc ともに「正解」構造では MD シミュレーションを通じて構造がそれほど大きく変化せず、複合体構造を保ったままであったものの、「不正解」構造ではリガンドの位置が大きく変化してしまうことがわかった。一方で連続体溶媒モデルを使用したときとは異なり、10 ns までの比較的長期間のシミュレーションを行っても主鎖はそれほど大きく変化していない。これらの結果は、水を明示的に付加した MD シミュレーションを使用することによって、タンパク質の構造を崩壊させることなく複合体構造の妥当性を評価することが可能であることを示唆している。そこで現在引き続き種々の系に対する分子シミュレーションを行い、同様の結果が得られるかどうかを確認している。またヒト PIMT とペプチド基質の複合体についても、複数得られた複合体構造モデルのうちで古細菌の複合体構造と類似した構造については MD シミュレーションでも構造が壊れておらず、構造の選別への応用の可能性を示唆している。

次に硫黄含有系の量子化学計算については、チオエステル系の分子力場パラメータを算出した。本研究で算出したエネルギープロファイルと GAFF とを比較すると、主に角伸縮について大きな差異があった。GAFF ではあくまでも一般的な硫黄周辺のパラメータとして算出しているため、本研究ではチオエステルに特化したパラメータを算出している。また、セレノシステインの構造最適化においては、セレンの基底関数に LANL2DZ を使用した B3LYP 計算では Se-C 結合長が結晶構造と比較して長めに出ることがわかった。一方でセレンに SDB-aug-cc-pVTZ を使用した場合は比較的結晶構造に近い結合距離が得られている。なお、Protein DataBank (PDB) 中にはセレノシステインを含む構造が 17 エントリー (セレノシステインは 32 個) 存在するが、Se-C 距離が短い (1.825 Å 周辺) 場合と長い (1.975 Å 周辺) の 2 種類ある。量子化学計算によって得られた Se-C 距離はいずれも 1.9 Å 以上であり、ほぼ後者に対応していた。Se-C-C 結合角については Se-C 結合長のような二峰性は見られなかったが、リガンドとしてセレノシステインを含む系 (1kmk) では角度が大きく出ていた。量子化学計算の結果はセレノシステイン残基の構造に近く、タンパク質残基のセレン周辺パラメータ算出に量子化学計算が有効であることを示唆している。

4 発表、出版実績または予定

★小田彰史、高橋央宜、山乙教之、広野修一、ブラウン動力学法プログラム *brownian* の様々なサイズのタンパク質を用いた能力評価, 第 9 回日本蛋白質科学会年会 (2009).

★小田彰史、高橋央宜、鷹野優, 量子化学計算によるチオエステル基周辺の分子力場パラメータの開発, 平成 21 年度化学系学協会東北大会 (2009).

★野地郁彦、小林佳奈、小田彰史、高橋央宜, L-イソアスパラギン酸または D-アスパラギン酸を含むペプチド基質と PIMT とのドッキングシミュレーション, 日本コンピュータ化学会 2009 秋季年会 (2009).

★野地郁彦、小林佳奈、小田彰史、高橋央宜, ドッキングと分子動力学シミュレーションによる PIMT とペプチド基質との複合体予測, 日本薬学会第 130 年会 (2010).

色素増感太陽電池用の色素に関する理論的研究

Theoretical studies on the Dyes for the Dye-Sensitized Solar Cells

○北尾 修、草間 仁（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に関する諸物性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。本年度は主に次の2課題を取り上げた。

(1)4-*t*-ブチルピリジン(TBP)等の含窒素複素環式化合物を電解質溶液に添加すると、色素増感太陽電池の短絡電流密度 J_{sc} は一般に低下する。本課題では、Ru 増感色素(N719)と含窒素複素環式化合物との相互作用に関する理論的検討から、 J_{sc} 減少の理由を解明する。

(2)クロロフィル α 誘導体を用いた電池で半導体を TiO_2 と ZnO と比較した場合、前者が優れている。本課題では、半導体の一部を取り込んだモデル系で基準振動解析を行い、実測の IR スペクトルと比較して、半導体表面における吸着の様子を調べる。さらに励起スペクトルの遷移成分解析を試み、両者を比較する。

2 研究方法、計算方法

Gaussian03 プログラムを使用し、課題(1)では色素-含窒素複素環式化合物の構造を真空中で DFT 法にて構造最適化し、課題(2)では半導体の一部を取り込んだ色素系を DFT 法にて構造最適化、基準振動解析を行い、励起スペクトルのシミュレーションを TD-DFT 法により行った。

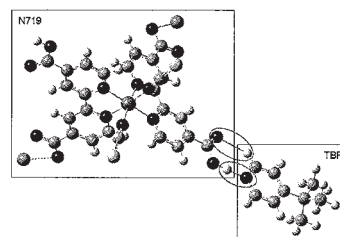


図 1

3 研究成果

(3.1)図 1 に示すように、TBP 等の含窒素複素環式化合物は、N719 色素のピリジン配位子にあるカルボキシル基と2種類の水素結合を形成することが分かった。すなわち、①非共有電子対をもつ含窒素複素環式化合物の N 原子と、色素のカルボキシル基の H 原子間、②非共有電子対をもつ色素のカルボキシル基の O 原子と、含窒素複素環式化合物の H 原子間である。このような含窒素複素環式化合物との相互作用は、そのギャップは一定のまま色素の HOMO、LUMO エネルギーレベルを変化させることが分かった。含窒素複素環式化合物は同時に光電極 TiO_2 のフェルミ準位を負にシフトさせるので、色素の LUMO と TiO_2 のフェルミ準位の差 ΔG 、及びヨウ素のレドックス準位と色素の HOMO の差 $\Delta G'$ はいずれも小さくなった。これらの値と J_{sc} との相関を図 2 に示したが、 ΔG 、 $\Delta G'$ 、及び $\Delta G + \Delta G'$ の増大に伴い J_{sc} は増加した。このことから励起された色素から TiO_2 伝導帯への電子注入効率が低下し、 J_{sc} が低下するものと考察された。

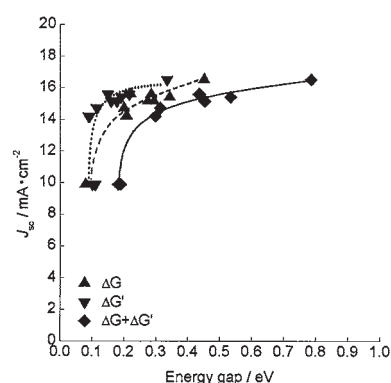


図 2

(3.2)図 3 に a)実測のクロロフィル α 誘導体の色素(以下 Chlorin2)ならびに半導体として TiO_2 および ZnO を用いた場合の ATR-FTIR スペクトルと最適化構造における基準振動解析による IR スペクトル ((b) Chlorin2, c)Chlorin2- TiO_2 -Na, d)Chlorin2- ZnO -Na) を c),d)の最適化構造と並べて示した。実測のスペクトルで特徴的なのは 1300cm^{-1} 近傍で TiO_2 を半導体とした場合に 2 本測定されるピークが ZnO の場合は 1 本となることである。計算による最適化構造では TiO_2 を半導体としたモデル系 c)では bidentate 型で d)では unidentate 型となった。モデル系の実測に基づく検討 (K.S. Finnie et al., *Langmuir*, 1988, 14, 2744) では、カルボキシル基の非対称伸縮

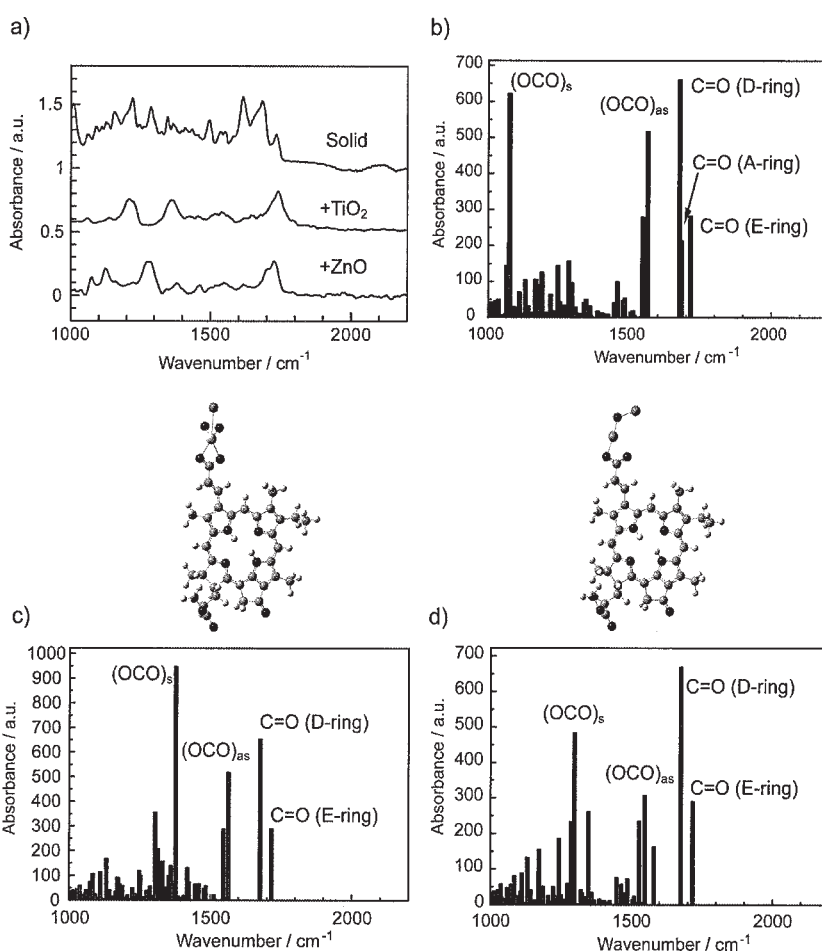


図 3

並びに対称伸縮の分離幅 $\Delta = \nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}}$ がこの問題に関する鍵としてまとめられており、 Δ (bidentate 型) $< \Delta$ (unidentate 型) と整理されている。この内容と今回の計算結果を比較すると、最適化構造に基づく計算結果では c)Chlorin2- TiO_2 -Na は bidentate 型であり、d)Chlorin2- ZnO -Na は unidentate 型である事と一致している。また、実測の半導体が TiO_2 の場合の高波長側のピークが bidentate 型であり、低振動数側のピークが構造最適化では捕まえていない unidentate 型であると理解できる。

さらに c),d)の系に関して励起スペクトルのシミュレーションを行い、(Chlorin2)と (semiconductor(c)では TiO_2 -Na,d)では ZnO -Na) 部分に分けた遷移成分解析 (O. Kitao et al, *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361,712) を行ったところ、最適化構造が unidentate 型と計算された d)Chlorin2- ZnO -Na の系では、400nm 近傍の波長領域において、(Chlorin2) $\rightarrow$ (semiconductor) 並びに (Chlorin2) $\leftarrow$ (semiconductor) の成分が色素内励起である (Chlorin2) $\rightarrow$ (Chlorin2) の成分と比較して無視できない程度あることが分かった。これらの内容は、(Chlorin2)と (semiconductor) 部分の距離のより長い c)Chlorin2- TiO_2 -Na の系では気にならない程度である。

以上の結果は Chlorin2 色素で半導体を TiO_2 と ZnO と比較した場合、前者が優れている事を説明している。

4 発表、出版実績または予定

(1)草間, 杉原, 佐山, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20764-20771.

(2★)王, 北尾, 細野, 周, 佐々木, 民秋, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2010, 210, 145-152.

(3★)王, 小山, 北尾, 和田, 佐々木, 民秋, 周, *Biosensor and Bioelectronics* 2010, 25, 1970-1975.

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

安定構造近傍での結合自由エネルギー解析

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

Binding free energy analysis around stable conformation

○栗崎 以久男 (神大・院・工), 田中 成典 (神大・院・工)

1 研究目的、内容

RNA 結合タンパク質はグリシンやアラニンのように非極性残基を結合界面に用いるものが知られている。これらはグルタミンやリジンなどの極性残基に比べ、相互作用エネルギー獲得の観点からは不利に思われる。しかし、そのような非極性残基のペアが RNA 結合表面に高い頻度で現れることが、現・御茶ノ水大学の由良らが PDB に登録されている RNA 結合タンパク質構造に対して行った網羅的解析によって明らかにされている。本研究では RNA 結合タンパク質の一つ、NOVA をモデルにしておこなった。計算機上で非極性残基により認識される塩基を変異させ、結合の不安定化のメカニズムを検証した。NOVA は UCAC 配列を含む RNA と特異的に結合する。5'末端側のウラシルは非極性残基のみと相互作用することが X 線結晶構造解析から明らかにされている(図1)。このウラシルを変異させた構造から結合自由エネルギーを算出、クーロン力などの要素ごとに分割することで、非極性アミノ酸の寄与を明らかにすることを試みた。

2 研究方法、計算方法

X 線構造が分かっている NOVA-RNA 複合体の天然構造から、ウラシルの塩基を変異させた構造を作成した。ウラシルをアデニンもしくはグアニンに置換した。さらに、各塩基を 180 回転させて、計6種類の初期構造を準備した(図2)。分子動力学計算パッケージ Amber9 を用いて NOVA-RNA 複合体の分子運動ダイナミクスを追跡した。結合自由エネルギーは Amber10 の MM-PBSA モジュールを用いて計算した。

3 研究成果

まず6種類の初期構造から得られた分子運動トラジェクトリーを用いて、結合自由エネルギーの解析を行った(図3)。いずれの構造についても、12 番目の塩基は syn 配置のほうが安定になることがわかった。さらに、天然構造の場合がエネルギー的に最安定であることが確認された。次に、結合エネルギーを内部自由度のエネルギー等に分解し、複合体の安定化への寄与を解析した。変異構造では天然構造よりもクーロン力、van der Waals 力などの非結合性相互作用エネルギーが天然構造より安定化する。しかし内部運動、溶媒和エネルギー、エントロピーの不安定化がそれを上回ることによって実現されることが明らかになった(図4)。さらに、これらの変化が局所的な相互作用で説明されるかを検証した。エンタルピー項を残基単位に分割した解析では、結合界面になっている残基が必ずしも安定化に寄与していないことが示された。このことは非極性残基がかかわるタンパク質-RNA 複合体の安定化が、局所的な相互作用ではなく、分子全体のダイナミクスで調節されていることを意味している。

今回は最安定構造近傍の解析を行うに留まった。今後は、さらに遭遇状態のモデリングを行い、そこから最安定状

態へいたるエネルギー障壁の計算を行い、塩基選択性のメカニズムをより深く検証する予定である。

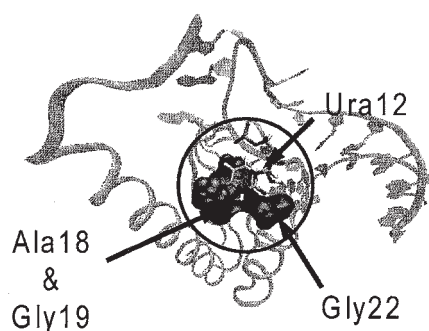


図 1. NOVA の非極性残基による RNA 塩基認識

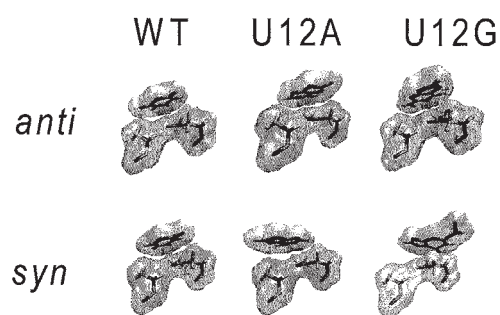


図 2. 塩基の変異モデリング

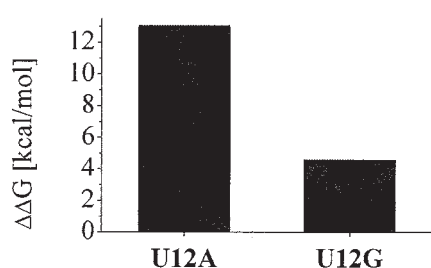


図 3. 天然構造を基準とした結合自由エネルギーの比較

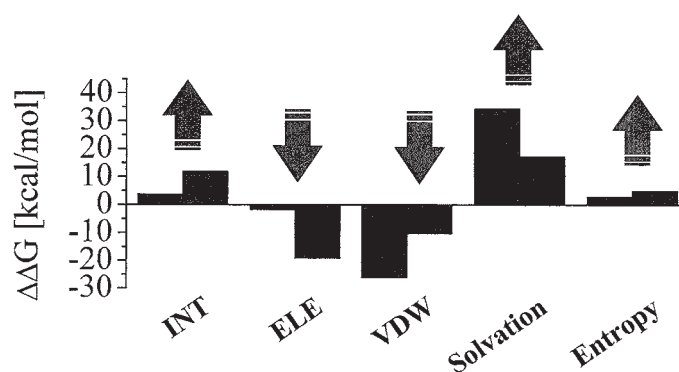


図 4. 天然構造を基準とした結合自由エネルギー要素の比較

4 発表、出版実績または予定

4.1 学会発表

[口頭およびポスター]

★ “Study of RNA base recognition mechanism by aliphatic surface of RNA-binding protein: Case study of NOVA-RNA complex system”, Ikuo Kurisaki, Atsushi Matsumoto, Kei Yura, Shigenori Tanaka, Forty-seventh Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Tokushima, Japan (2009.10)

バイオナノ流体に関する量子分子動力学解析

Quantum molecular dynamics studies on bio-nanofluid

○川野 聡恭, 土井 謙太郎, 新宅 博文, 上村 教将, 大西 郁美, 細沢 裕彰,
上田 真弘, 加藤 慧悟, 近迫 弦, 豊北 幸弘 (大阪大学基礎工学研究科)

1 研究目的および内容

我々は、バイオナノテクノロジーに関連する研究開発に有用な理論的解析手法の確立を目指している[1-7]。特に、DNA など生体高分子の溶媒中における流動[1,5,6]や、基板表面における分子の吸着・脱離過程[4,7]といったミクロスケールの現象に注目している。原子スケールのダイナミクスにおいて電荷移動が重要な役割を担うことから、分子の挙動を解析する上で量子効果を考慮した相互作用の記述が必要とされる。このような原子と電子の挙動を考慮した分子動力学解析手法を用いることによって、反応系における電荷移動の重要性を解明するとともにその応用展開が期待される。本年度の課題として、(1)表面における電荷移動を考慮した分子流動現象の *ab initio* MD 解析、(2)一塩基分解能を有する粗視化モデルを用いたDNAの流動解析、(3)時間発展 Schrödinger 方程式による量子分子動力学解析などを挙げる。これらの系はそれぞれ大規模系を対象としており、高精度を追求することが困難であることも懸念されることから、解析結果と実験結果の比較が重要であり、かつ実験結果を説明するための計算精度に対する検討が必要である。我々は、そのような大規模系における反応過程を対象としながら、量子力学ならびに量子化学に基づいた動力学解析手法の開発とそれを用いた解析から新たな提案を創出することを研究目的としている。

2 研究方法

我々の興味は、電荷を帯びる表面と分子との相互作用[4,7]や生体高分子内部の電荷移動[2]などの現象であり、原子の運動のみならず電子の振舞いを無視することができない系にある。そのような系において、電荷分布や電荷移動の効果を正確に扱うために第一原理に基づく電子状態解析が必要となる。課題(1)では、基板表面と分子との相互作用系について、量子力学の観点から電荷移動を考慮した計算を実現する。流体力学においては境界条件の下で連続体として扱われる物質の流れを、原子・分子の視点から解析することを目的とする。流れのある系での表面近傍における分子と基板表面の反応を扱うための計算条件を含め、温度ならびに圧力を考慮したより実験環境に近い条件での計算を実現することを目指した手法の開発を行う。ここでは、グラフェン表面における H₂ の解離吸着過程について解析を行う。課題(2)について、前年度に開発を行った一塩基分解能を有する粗視化 DNA モデル[1]を用いて、数 100 塩基対規模の拡散、融解・ハイブリダイゼーションおよび屈曲性に関する流動ダイナミクス解析を行う。さらには、塩基配列解読のシミュレーションを実現するために電気泳動解析を行うにあたり粗視化モデルの電荷分布を決定する必要がある。この点について全原子MDや第一原理電子状態計算を用いた解析をもとに、粗視化モデルのさらなる発展が重要である。課題(3)について、従来の Car-Parrinello の Lagrangian に基づく MD ではなく、電子については純粋に時間発展 Schrödinger 方程式を解くことによる量子分子動力学手法を開発する。前年度において、各時点における電子の基底状態から原子核に作用する力を計算することで電子状態を考慮した *ab initio* MD 解析を実現した。その結果、各時点で断熱近似を用いた MD 計算を行い、電荷移動を考慮した MD 計算が可能となった。本年度は電子についても時間発展の方程式を解くことにより、原子と電子の複合ダイナミクス計算の実現を目指す。上述の研究に関する計算には、計算科学研究センターの SGI Altix4700 および富士通 PrimeQuest を利用した。

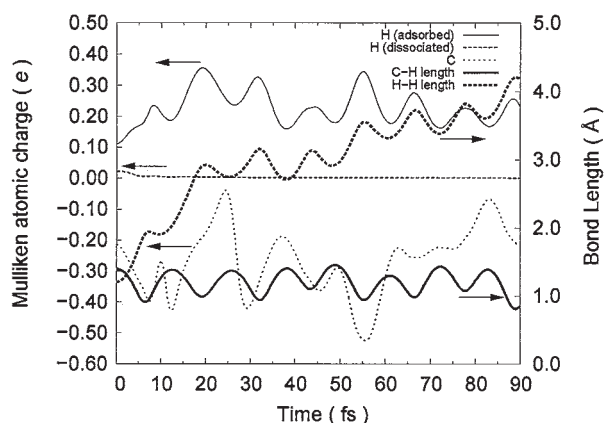


Fig. 1 Transitions of Mulliken atomic charges and bond lengths between C and H in $C_{37}H_{15}+H_2$.

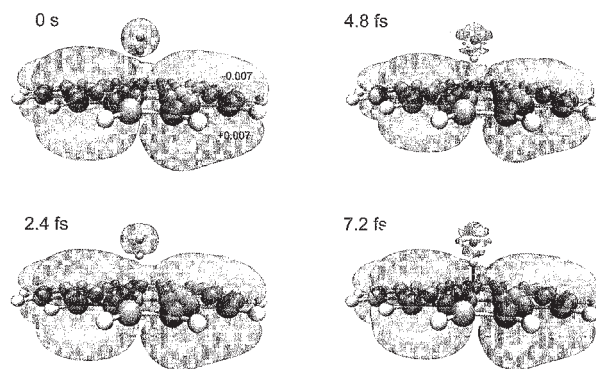


Fig. 2 Snap shots of time evolution of electron wave function in $C_{37}H_{15} + H_2$.

3 研究成果

課題(1)について、グラフェンを模した $C_{37}H_{15}$ の表面における H_2 の解離吸着過程について *ab initio* MD を行った[4]. グラフェンの中心に位置する C 原子が平らな表面から 1.0 Å 引き上げられた構造に対して、その直上 3.0 Å の位置に H_2 を表面に垂直に配置した. このとき, H_2 の分子間距離が十分に引き伸ばされることを仮定し, 1.2 Å としたときに解離吸着が見られた. 解離した一方の H 原子が直下の C 原子に吸着し, 他方は H 原子の状態で解離する. 図 1 は, 解離吸着過程における各原子間距離と各原子の Mulliken 電荷の時間変化である. この場合, 初期配置において既に電荷移動が起こり, 結合を形成する H 原子と C 原子はそれぞれ正および負の電荷を持つ. 解析の結果, 吸着した C-H 結合の伸縮振動と電荷移動は同期し, 一方, 解離する H 原子は中性の原子で解離することが明らかとなった.

課題(2)について, 溶媒中での DNA の特性を明らかにするために, 一塩基分解能を有する DNA の粗視化モデルを用いて Langevin ダイナミクス解析を行った. 我々の粗視化モデルは, 溶媒中で二重らせん構造を維持しながら, 拡散, 融解および屈曲などの特徴について実験値を再現することに成功した[1].

課題(3)について, 量子分子動力学解析を行うために, 原子核の運動とともに電子波動関数について Schrödinger 方程式を解くことによりその時間発展を解析した. 例として, H_2 上に見られる波動関数の時間発展を図 2 に示す. 初期時刻 (0 s) の波動関数は基底状態の分子軌道である. 時間の経過とともに H_2 は解離し, 一方の H 原子は C 原子と結合を形成する. この過程において, 4.8 fs の時点で H-H に反結合性の軌道が現れ, 結合の切れる様子がわかる. 7.2 fs の時点でグラフェン表面に接近する H 原子は C-H 結合を形成し, 他方の H 原子上には波動関数が見られる. その後, 解離する H 原子は波動関数とともにグラフェン表面から離れる. この様子は, 課題(1)の *ab initio* MD で見た過程と同様と見ることができる. *Ab initio* MD では, Mulliken 電荷を指標として電荷移動について論じたが, ここでは, 電子波動関数のダイナミクスを見ることにより, 反応系における電子の振舞いを明らかにした[7].

4 発表, 出版実績または予定

- ★[1]K. Doi, T. Haga, H. Shintaku, and S. Kawano, Phil. Trans. R. Soc. A **368**, 2615 (2010).
- ★[2]K. Doi, T. Yonebayashi, and S. Kawano, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **939**, 97 (2010).
- ★[3]K. Doi, K. Kato, and S. Kawano, Proc. of ICCES'10, 2010, Las Vegas.
- ★[4]K. Doi, I. Onishi, and S. Kawano, Thin Solid Films, submitted.
- ★[5]K. Doi, T. Uemura, and S. Kawano, J. Mol. Model., submitted.
- ★[6]上村, 土井, 川野, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集(8), pp. 175-176.
- ★[7]大西, 土井, 川野, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集(8), pp. 177-178.

化学反応中間体クラスターの構造解析

Structural analysis of the key intermediate clusters in the chemical reactions

○ 水瀬 賢太 (東北大・院理・藤井朱鳥研究室)

1 研究目的、内容

気相中の溶媒和クラスター $M-L_n$ は、溶液中における無数の溶媒の影響を取り除いた状態とみなせる系であり、たとえば溶液中では溶媒と即座に反応してしまうような準安定反応状態についても、その孤立環境下のために形成することがある。本研究ではこうした溶媒和クラスターにおいて、(一般の)化学反応における中間体や前駆体を生成させ、その構造を解析することで、その反応性や安定性の評価し、反応機構解明につなげることを目的としている。

1) $[C_6H_6(NH_3)_n]^+$ 系

芳香族置換反応電子不足(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。本研究では、ハロゲンを水素に置き換え、脱離反応が抑制し、中間体生成の効率を向上させた C_6H_6/NH_3 系におけるクラスターカチオンを対象とし、 $[C_6H_6(NH_3)_n]^+$ の構造を赤外・可視分光によって解明した。

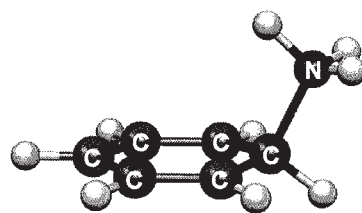


図1. σ -complex 構造

2) $(H_2O)_n^+$ 系

水のイオン化過程は大気科学、放射線科学、生化学をはじめ、多くの分野に関わる重要な素過程の一つである。そのような過程の分子レベルの構造情報を得るため、反応前駆体 H_2O^+ と H_2O の会合体である $(H_2O)_n^+$ の赤外分光を行い、構造解析を行った。

2 研究方法、計算方法

光イオン化または電子イオン化と超音速ジェットとの組み合わせにより目的のクラスターを生成し、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。得られた赤外スペクトルの解釈のために密度汎関数法(B3LYP または MPW1K)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に scale factor を乗じた)を行った。今回の系では水素結合を軸とした内部回転を考慮する必要があったため、調和振動子-剛体回転子近似に基づき、振動-内部回転解析を行った。可視領域電子スペクトルの解析にはコストの面で有利な時間依存密度汎関数法を用いた。理論スペクトルと実験との比較からクラスター構造を決定した。また、遷移状態探索と IRC 計算を用い、反応障壁や反応経路についても考察を行った。量子化学計算は Gaussian 03/09 プログラムによって行った。

3 研究成果

1) $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n]^+$ 系

$[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_2]^+$ 系では可能な異性体構造が非常に多く、本研究では70以上の初期構造から計算を行い、23の異性体を発見した。そのすべてについて振動数計算を行った。結果として、 σ -complex 構造は最安定ではないが、反応障壁を考慮に入れると最も妥当な構造であることが示唆された。

図2(a)に $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_2]^+$ 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(b)の振動解析に内部回転の寄与を加えたシミュレーション結果を示す。図から明らかなように、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_2]^+$ は σ -complex 構造を形成していることが分かる。 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_1]^+$ のも同様に σ -complex

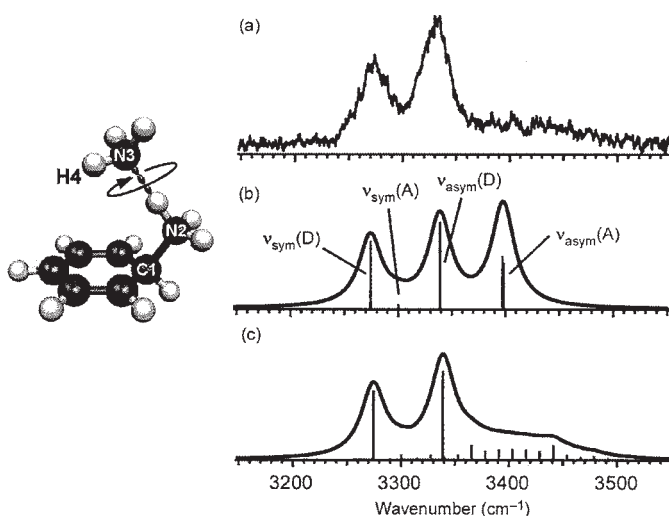


図2 (a) $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_2]^+$ の赤外スペクトル、(b) σ -complex 構造に基づくスペクトルのシミュレーション、(c) 内部回転の寄与を考慮したスペクトル。

型であることが分かり、両者の結果から、 σ -complex 構造が、2つ目のアンモニアという溶媒分子存在下でも安定に存在することが分かった。この結果はマイクロ溶媒和した σ -complex 構造の初めての観測例である。

2) $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 系

赤外分光の結果を量子化学計算によって解釈した。その結果として、名目上の“水クラスターカチオン $(\text{H}_2\text{O})_n^{+*}$ ”は、実際には $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\cdot\text{OH})$ の構造を形成していることが分かった（投稿中）。

4 発表、出版実績または予定

- ★ Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Cations $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1,2}]^+$: Observation of Isolated and Microsolvated σ -Complexes.
J. Phys. Chem. A, **114**, published on web (10 pages) (2010).
- ★ Observation of an Isolated Intermediate of the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction by Infrared Spectroscopy,
Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 6008-6010 (2008).
- ★ Structural Trends of Cationized Water Networks: Infrared Spectroscopy of Nominal “Water Cluster Cations $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 3-11$)”. 投稿中
- ★ Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Cations $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{3,7}]^+$. 投稿準備中
- ★ Phenol- $(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 50}$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 200}$, $(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 5}^+$ の赤外分光 ～中性、プロトン付加、ラジカルカチオン種における水のネットワーク構造～

「高次系分子科学」第4回合同班会議、大分、2009年11月

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

タンパク質の機能中心では、アミノ酸残基や水分子、補因子などが空間的に配置され、ある種の固有な異方性を形成している。こ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は、生命科学分野における今後の最重要課題の一つである。

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、その機能中心の異方的な立体構造は固有な電子状態を誘起し、その結果として特異的な生物機能が発現す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、これまでの申請者の研究により明らかにされた。このことは、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であることを強く示唆する。

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 からなるアミノ酸のペア（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 ダイアドがどの様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。

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を調べた。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: 2ejj) より取り出して作製した。His-Asp ダイアド周辺のタンパク質環境を再現するため、取り出した 15 残基と 13 個の水分子を X 線構造に従って配置した。水相からのプロトンの取り込みに対応させるために、Asp91 と His503 の間にある水分子に 1 個のプロトンを付加した。この His503-H₃O⁺-Asp91 系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。

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[Å]×23.60[Å]×23.10[Å]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。

3 研究成果

計算の結果、His503-H₃O⁺-Asp91 系において余剰プロトンは、Asp91 と His503 の間にある水分子から Asp91 か His503 の各々に移動し、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。これは、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 系の二つ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 51 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。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。

さらなる解析の結果、このような水素結合環境のエネルギー補償効果は、主に His503-Asp91 系の電荷分離プロトン化状態の静電エネルギー損を補うものであり、水素結合環境を構成する極性残基が Asp91 と His503 に誘起した電荷と局所的に相互作用することに起因することがわかった。また、このような His-Asp ダイアドのプロトン化状態のエネルギー差を丁度ゼロにするためには、His-Asp ダイアド間の距離と、水素結合環境が His-Asp ダイアドと形成する水素結合の本数との兼ね合いが重要であることがわかった。すなわち、チトクロム酸化酵素の D 経路入口のように His-Asp ダイアド間の距離が 5.4 Å 程度ある場合は 10 本程度の水素結合が必要だと試算されたが、実際の X 線構造でも His-Asp ダイアドの周りには 10 本程度の水素結合が形成されていた。セリンプロテアーゼ系の His-Asp ダイアドに対しても同様の考察が適用できることが示唆された。

以上の結果から、チトクロム酸化酵素の D 経路入口における水素結合環境は、元来の 50 kcal/mol もある His-Asp ダイアドの二つ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、*Journal of Physical Chemistry B* 誌に掲載されている (K. Kamiya, *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, 114, 6567-6578, 2010.)。

4 発表、出版実績または予定

発表

- ★重田育照、神谷克政、“タンパク-水界面におけるプロトン移動経路の理論解析”、日本化学会、近畿大学、2010 年 3 月.
- ★白石賢二、神谷克政、館野賢、ボエロマウロ、押山淳、“シトクローム酸化酵素におけるプロトン移動機構の第一原理計算による解析”、日本生物物理学会、アスティとくしま・徳島文理大学、2009 年 10 月.
- ★Yasuteru Shigeta, Katsumasa Kamiya, “Energy Compensation Mechanism for Protonation States of a Asp-His Pair at entrance of D pathway in Cytochrome *c* Oxidase”, International Workshop of Metalloprotein Functions, 兵庫, 2009 年 7 月.

出版

- ★Katsumasa Kamiya, Mauro Boero, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama, Yasuteru Shigeta, "Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Pairs", *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 6567-6578, 2010.

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 法的一种だが、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。

2 研究方法、計算方法

昨年度、第一・第二遷移金属の MCP として、(ns)(np)(nd)([n+1]s) 軌道 ($n=3,4$) を露に取り扱う spdsMCP を開発、応用計算の結果、spdsMCP が基底状態のみならず、励起状態における分子プロパティを適切に記述できる MCP 基底となっていることを報告した。本年度は、(1) 新たに第三遷移金属に対する spdsMCP と MCP 法に基づく解析的二次微分法を開発した。また、(2) 実験的に化学熱力学が詳細に調べられている遷移金属錯体を例にとり、開発した MCP と ECP の精度比較を行った。更に、昨年度開発した MCP 法とフラグメント分子軌道法を連動したプログラムを応用し、(3) DNA 結合性金属蛋白質:亜鉛フィンガーの DNA 認識機構に関する研究と、(4) 金属イオンの水和ダイナミクスに関する研究を実施した。計算には、ATOM-CI, GAMESS, ABINIT-MPX を用いた。

3 研究成果

ここでは前項で述べた (1) 及び (2) について報告する。(4.発表実績欄には (3)(4)についても記載)

(1) 第三遷移金属の spdsMCP 基底の開発

表 1 に spdsMCP による AuH の分光学定数の計算値、全電子計算結果及び実験値との比較を示す。第三遷移金属についても、第一・二遷移金属と同様に、spdsMCP 法が、内殻電子の記述を近似しながらも、基底・励起状態分子プロパティをいずれもバランスよく記述できる手法となっていることが示されている。ここでは Au 原子含有系の結果のみを示したが、Hf-Hg までの全ての第三遷移金属について、同精度の MCP を作成することができた。

表 1 spdsMCP による AuH の分光学定数の計算値、対応する全電子計算結果及び実験値

状態	基底関数	計算方法	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	T_e (eV)	D_e (eV)
$X^1\Sigma^+$	MCP-tzp	MCQDPT2/12e	1.513	2321.5	0.00	3.01
	MCP-qzp	MCQDPT2/12e	1.506	2390.3	0.00	3.08
		MCQDPT2/20e	1.499	2451.2	0.00	3.25
	AE/[11s12p6d4f2g] ^[2]	CCSD(T)/18e	1.520	2328	0.00	3.19
	実験値 ^[3]		1.524	2305	0.00	3.36
$A^1\Sigma^+$	MCP-tzp	MCQDPT2/12e	1.638	1525.7	3.86	
	MCP-qzp	MCQDPT2/12e	1.626	1821.4	3.82	
		MCQDPT2/20e	1.630	1805.3	3.52	
	AE/[20s17p12d6f] ^[4]	MCQDPT2/12e	1.572	2198	3.27	
	実験値 ^[3]		1.673	1669.6	3.43	

(2) 遷移金属の化学熱力学予測：spdsMCP と各種 ECP 法の精度比較

実験により生成エンタルピーが精度良く決められている 26 種の遷移金属錯体について、B3LYP, BLYP, BOP, PBE, M06 等、各種汎関数を適用した DFT 計算による分子構造最適化を実施した。得られた最適化構造で振動数解析を実行し、生成エンタルピーを求め、実験値と比較検討した。基底関数に spdsMCPtztz を用いた結果と、SBKJC-ECP, LANL2DZ-ECP 基底に分極関数を加えたもの、更に第一遷移金属錯体については、全電子を考慮する cc-pVTZ 基底を用いた結果を比べ、遷移金属錯体の熱力学量予測がどの程度の精度で実行できるかアセスメントを行った。

表 2 に各理論計算により得られた生成エンタルピーと、対応する実験値を比較して示す。ここでは紙面の都合上 B3LYP 汎関数と、M06 汎関数の結果を、抜粋して示した。まず、B3LYP の結果に着目すると、B3LYP は MCP, ECP いずれも、カルボニル錯体、高周期錯体について実測値との対応に精度が出ていない。一方、M06 では、遷移金属錯体の分子プロパティをフォローするように作成されているためこの傾向が改善されるように見える。だが、MCP 基底と ECP 基底を比較した場合、MCP 基底の方がベター改善結果を与え、ほぼ実測と対応する値を与えることが分かった。

表 2 錯体の生成エンタルピー ΔH_f (単位：kcal mol⁻¹, 紙面都合上結果を一部抜粋表示)

錯体	B3LYP			M06			Exp.
	MCPtztz	SBKJC	LANL2DZ	MCPtztz	SBKJC	LANL2DZ	
TiF ₄	-359.0	-359.9	-372.3	-367.3	-389.2	-396.7	-370.8
NbCl ₅	-127.9	-177.6	-136.8	-132.6	-182.1	-188.3	-168.1
Cr(CO) ₆	-139.1	-39.3	-87.1	-235.2	-200.6	-245.9	-218
Mo(CO) ₅ (py)	-49.0	8.1	-77.4	-138.1	-75.2	-151.2	-148
HgMe ₂	12.1	50.5	46.9	21.7	40.9	not conv.	22.6
Hf(Cp) ₂ Cl ₂	19.2	52.7	-36.6	-100.3	-7.4	-93.3	-102.4

4 発表、出版実績

[発表論文] [1] Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Tatewaki H., Miyoshi E., Theoretical study of hydration models of trivalent rare-earth ions using model core potentials, *THEOCHEM*, **949**, 28-35 (2010). [2] (★) Fujiwara T., Mochizuki Y., Komeiji Y., Okiyama Y., Mori H., Miyoshi E., Fragment-Molecular Orbital based molecular dynamics (FMO-MD) simulations on hydrated Zn(II) ion, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 41-45 (2010). [3] (★) 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.*, **476**, 317-322 (2009). [4] (★) Tsukamoto S., Mori H., Tatewaki H., Miyoshi E., CASSCF and CASPT2 Calculations for Lanthanide Trihalides LnX₃ using Model Core Potentials, *Chem. Phys. Lett.*, **474**, 28-32 (2009).

[学会発表] (国内口頭発表) [1] (★) ○森 寛敏, 松田 彩 C-F 結合を選択的に切断できるか? : 相対論的分子軌道計算によるランタニド触媒反応機構解明日本化学会春期年会 2010, 2H9-32, 大阪, 2010 年 3 月 [2] (★) ○森 寛敏, Tao Zeng, 能登 香, Mariusz Klobukowski『遷移金属錯体の化学熱力学に関する理論的研究 : 各種密度汎関数法と擬ポテンシャルの組み合わせに関するアセスメント』理論化学討論会 2009, 1D3b, 東京, 2009 年 6 月 (国内ポスター発表) [1] (★) ○森 寛敏, 能登 香『亜鉛フィンガーの DNA 認識機構 : 分子動力学計算とフラグメント分子軌道計算による理論的研究』スーパーコンピューターワークショップ 2010, P32, 岡崎, 2010 年 1 月 [2] (★) ○森 寛敏『相対論的モデル内殻ポテンシャルに基づく解析的エネルギー二次微分コードの開発とその応用』分子科学討論会 2009, 2P103, 名古屋, 2009 年 9 月. [3] (★) ○藤原崇幸, 森寛敏, 古明地勇人, 中野達也, 望月祐志, 三好永作『三体補正を導入した三価ランタン水和系の FMO-MD シミュレーション』分子科学討論会 2009, 1P102, 名古屋, 2009 年 9 月. [4] (★) ○能登 香, 森 寛敏, 長内 有, 野呂武司, 藤原崇幸, Mariusz Klobukowski, 三好永作『第三遷移金属原子に対するモデル内殻ポテンシャルの改良』理論化学討論会 2009, 1D3b, 東京, 2009 年 6 月 (国際会議ポスター発表) [1] (★) ○Ueno-Noto K., Yura K., Mori H., Why Aliphatic Amino Acid Pairs are Preferred on the Interface of RNA-Binding Proteins? -An ab initio Fragment Molecular Orbital MP2 Study, 4th Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, PP48, Port Dickson, Malaysia, (Dec 2009). [2] (★) ○Mori H., Electronic Structure of Gold Clusters and Their Ions: Importance of Higher Order Electronic Correlation Effect, 4th Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, PP60, Port Dickson, Malaysia, (Dec 2009). [3] (★) ○Mori H., Zeng T., Klobukowski M., Theoretical Thermo Chemistry of Transition Metal Complexes with Relativistic Model Core Potential, XIII th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC 2009), A87, Helsinki, Finland, (Jun 2009). [4] (★) ○Ueno-Noto K., Mori H., Osanai Y., Noro T., Fujiwara T., Klobukowski M., Miyoshi E., Revised Model Core Potential for Third-Row Transition Metal Atoms From Lu to Hg, XIII th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC 2009), B136, Helsinki, Finland, (Jun 2009).

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）

1 研究目的、内容

和周波発生(sum frequency generation, SFG)分光法は、現在、表面、界面構造をプローブする最も有力な実験法のひとつである。特に水や水溶液界面構造に関する研究の多くが、SFG 分光法を用いて水の OH 伸縮振動領域に対して行われてきた。水の SFG スペクトルには、高波数側(3700 cm^{-1})に Dangling OH 伸縮振動に起因する鋭いピークが、低波数側($3000-3600\text{ cm}^{-1}$)に Hydrogen bonding OH 伸縮振動に起因するブロードなピークが見られることはよく知られている。SFG スペクトルは 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値の 2 乗 $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。最近の実験では、 $|\chi^{(2)}|^2$ のみならず $\chi^{(2)}$ そのものを検出する方法が開発された [Phase-sensitive SFG 法, あるいは Heterodyne-detected VSFG (HD-VSFG) 法と呼ばれている]。 $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im}[\chi^{(2)}]$) の符号は、分子の双極子モーメントの方向を反映するので、直接表面分子の配向構造と関係付けられる。近年報告された実験では、水表面での $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ に対して次の 3 つの成分が報告された [図 1 (a) の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ (赤)]: (1) 3700 cm^{-1} における正のピーク (2) $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ における負のピーク (3) $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ における弱い正のピーク。 (1) は Dangling OH を有する水分子の双極子モーメントが蒸気相側を向いていることに起因したピークであり、(2) は水素結合した水分子の双極子モーメントが凝縮相側を向いていることに起因したピークである。一方、(3) のピークに対する帰属はいくらか不可解である。なぜなら、これまで行われた分子動力学 (MD) 計算では (3) のピークは再現されないからである。今回、我々はこの問題に対し、より信頼性の高いモデルを用いて MD 計算を行ったところ、(3) のピークを再現することに成功した。さらに (3) のピークは個々の分子の配向構造を反映した結果ではなく、水素結合を通して隣接水分子が作り出す異方的局所場が蒸気相側を向く遷移双極子を生成する結果であることを明らかにした。この効果は、局所場が周囲分子により作られるという意味で分子間相関効果のひとつであるといえる。

2 研究方法、計算方法

本 MD シミュレーションで用いた水モデルは、我々が以前開発した水の振動かつ分極モデルとした。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。

3 研究成果

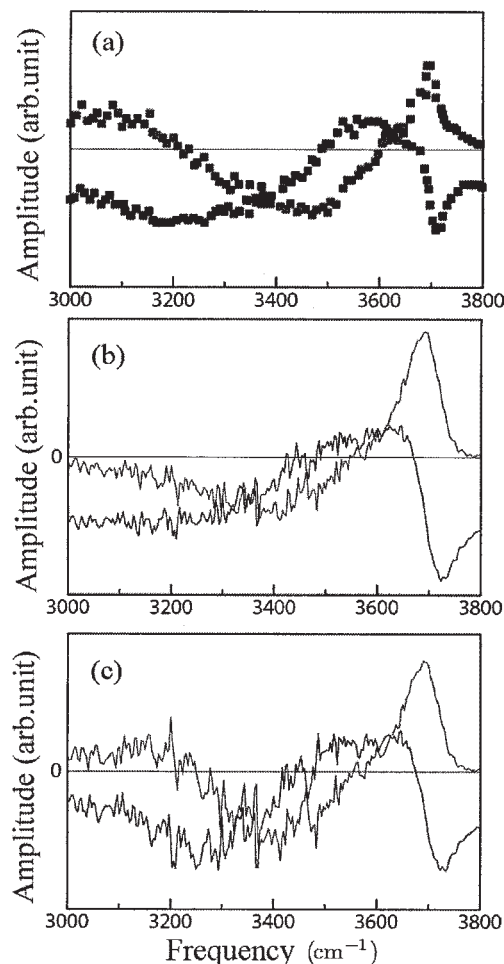


図 1: 水の $\chi^{(2)}$ の実部(青)と虚部(赤) (a) 実験結果 (b)モデル補正前 (c)モデル補正後

分極モデルによる MD 計算では、特に分子間距離が小さい時、しばしば Polarization catastrophe と呼ばれる数値的発散が生じることは良く知られている。これは、分子間距離が小さい領域における、モデル分子の点電荷、点双極子相互作用近似の悪化が原因であり、そのような領域でクーロン相互作用を補正する関数(例えば Thole 型関数など)が用いられる。水 dimer の計算をモデル計算と *ab initio* 計算に対して行い比較したところ、Thole 型関数はモデル分子の Potential energy surface をかなり改善することを確認した。しかし一方で、系全体の双極子モーメントを計算する際には Thole 型関数を用いた結果は *ab initio* 計算からかなりずれ、むしろ Thole 型関数を用いない場合に *ab initio* 計算結果をよく再現することを

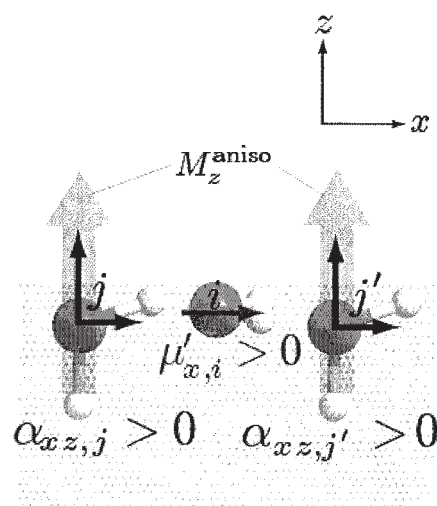


図 2 : $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分が正に enhance するメカニズム。図のような配向構造において、分子 i の双極子は隣接分子 j, j' の非等方分極率によって蒸気相方向を向く双極子 M_z^{aniso} を作る。

明らかにした。この点は過去の計算が見落としていた重要な点であり、過去の計算では隣接分子の双極子モーメントを過小評価していたことになる。以前のモデルを”モデル補正前”，上記の点を改善したモデルを”モデル補正後”としたときの $\chi^{(2)}$ の計算結果を図 1(b), (c)に示す。実験結果[図 1 (a)]と比較すると、モデル補正後の結果[図 1 (c)]が明らかに低波数側の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の正のピークを再現しており、実験結果とコンシステントであることがわかる。この結果もまた上記補正の妥当性を支持している。

最後に、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分が正に enhance するメカニズムを考察する。我々の計算によると、該当ピークは非等方局所場補正された双極子モーメントに由来することがわかっている。この効果を図 2 に示す。水表面では、図 2 に示したような配向構造がよく見られることも MD シミュレーションにより明らかになっている。界面平行方向に向いた分子 i の双極子モーメント $\mu_{x,i}$ により界面平行方向に電場が生じ、それが隣接分子 j における非等方分極率 $\alpha_{xz,j}$ により界面垂直方向に双極子モーメント M_z^{aniso} を誘起する。この蒸気相側に向いた双極子成分が、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分を正に enhance する。この効果は分子間相関効果のひとつであり、この場合は分子間の配向相関に起因する効果であるといえる。

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", J. Phys. Chem. C. **113** /37 (2009) 16299-16302.

★Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, "Analysis of Anisotropic Local Field in Sum Frequency Generation Spectroscopy with the Charge Response Kernel Water Model", J. Chem. Phys. **131** (2009) 244714 (17 page).

★A. Morita, Computational Analysis of Sum Frequency Generation Spectroscopy and Aqueous Surfaces, 13th International Conference on Surface and Colloid Science, New York, NY, USA. Jun. 14-19, 2009.

★A. Morita, Structure of aqueous interfaces studied by MD analysis of SFG spectroscopy, Telluride Science Research Conference on Chemistry and Dynamics in Complex Environments, Telluride, CO, USA, Jun. 22-26, 2009.

★A. Morita, Theoretical Phase Analysis of Nonlinear Susceptibility for Water Surface, Mini-Workshop on Liquid Surfaces, Seoul, Korea, Dec. 3-4, 2009.

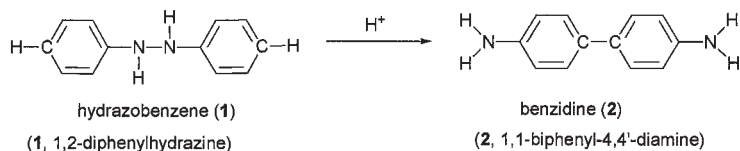
計算化学による有機化学反応経路の追跡

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）

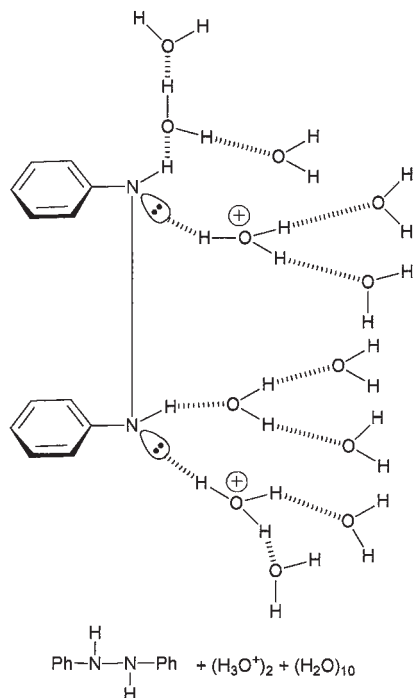
1 研究目的、内容

酸触媒で起るベンジジン転位という反応がある。



1 の N-N の共有結合が、転位後の 2 の C-C の共有結合に変わっただけの簡単な反応である。1863 年に A. W. Hoffmann により、この反応が発見された。ところが、未だこの反応機構は現在の有機化学の教科書でも謎とされている。理由としては、1 及びその誘導体の反応が複雑な速度次数及び生成物分布を示すからである。M. J. S. Dewar は 1945 年に、中間体として π 中間体の存在を提唱したが、1950 年の H. J. Shine と G. S. Hammond による速度論により否定されてしまった。

今回、1 + (H₃O⁺)₂(H₂O)₁₀ のモデルを用いて (Scheme 1)、1 が起す様々な転位の経路を追跡した。



Scheme 1

2 研究方法、計算方法

センターの GAUSSIAN03 を利用した。RB3LYP/6-31(+)G* 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

反応経路の途中、主生成物の 2 と副生成物 diphenylene 3 への分岐点となる中間体の構造が求められた (図 1)。これらを含めて計算された素過程ごとのエネルギー変化を図 2 に示す。

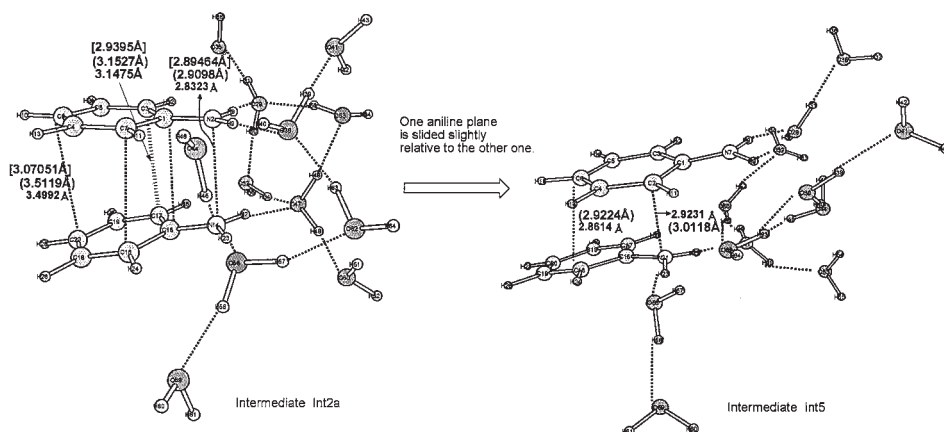


図 1. 中間体の構造

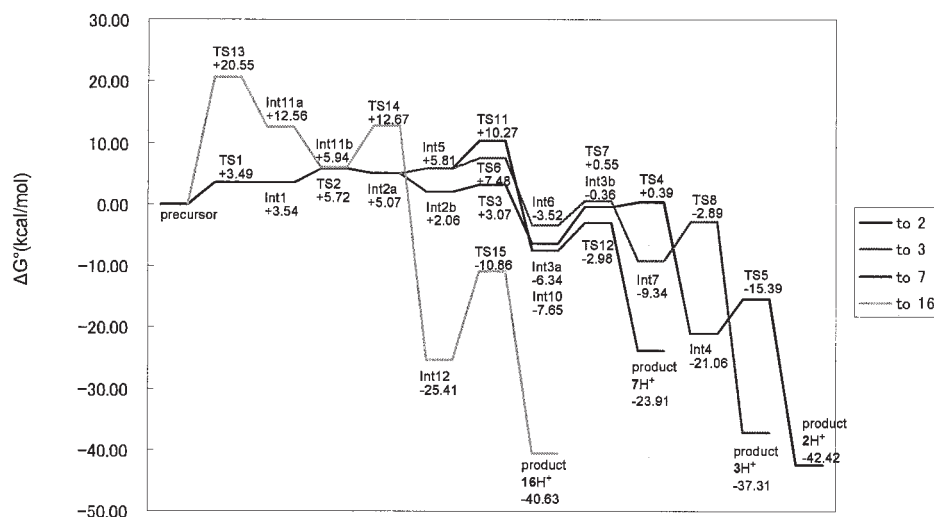


図 2. エネルギー変化

なお、Dewar の提案した 1 個のプロトン付加でのπ中間体は、2,2'-dimethoxyhyrazo-benzene では確かに図 3 で求めることができた。

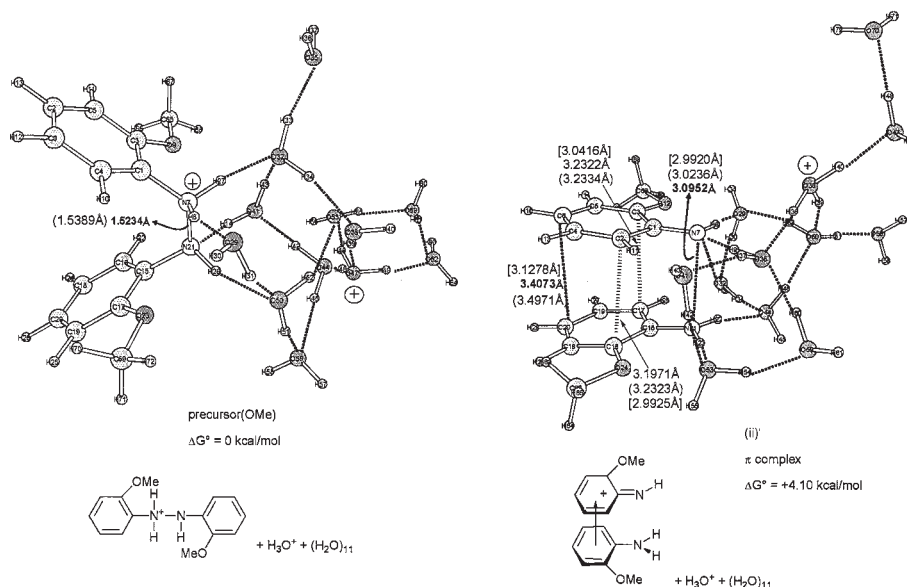


図 3. π中間体の構造

4 発表、出版実績

- ★ "A Remarkable Difference in the Deprotonation Steps of the Friedel-Crafts Acylation and Alkylation Reactions.", S. Yamabe* and S. Yamazaki, *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, 22, 1094-1103.
- ★ "π Complexes in the Benzidine Rearrangement", S. Yamabe*, H. Nakata and S. Yamazaki, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 4631-4640.
- "Remarkable emissions in diprotonated 2,2':6',2"-terpyridine derivatives", N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, T. Inoue, H. Takashima and K. Tsukahara, *J. Phys. Org. Chem.*, **2010**, 23, 431-439.
- A hybrid-type Data Base: Quantum Chemistry Literature Data Base II - New Concept and New Methodology – K. Takano, N. Koga, T. Matsushita, K. Hashimoto, H. Hosoya, H. Matsuzawa, U. Nagashima, T. Nishikawa, H. Wasada, S. Yamabe, M. Tachikawa and M. Hada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

タンパク環境下でのプロトン移動反応

Proton transfer reactions in protein environment

○重田育照（兵庫県立大学大学院 生命理科学研究科）

1. 研究目的、内容

1.1 目的

現在、最も計算科学的研究によるサポートが必要なのは、生体機能解析を目指す構造生物学である。生体物質が有する精密かつ精緻な3次元立体構造とその機能とは、どのようなメカニズムによって成立しているのだろうか？この問題を理論・計算機シミュレーションを用いて理解する試みは、化学、物理、生物学を包含する、最先端かつ学際的研究領域の一つである。特に生体内物質は、人工的に合成される物質とは異なり、数十億年にわたって進化・選択される事で、非常に高効率に稼働するナノマシーンに成長しており、その反応機構の知見が今後の生物学のみならず、物質科学全般の発展に寄与する事は間違いない。

生体内分子はバラエティーに富み、個々の物質群を網羅的に研究する事は困難である。本研究では、生体内におけるプロトン輸送機構をメインターゲットとする。タンパク環境下では、外部環境の構造揺らぎの効果を扱う必要がある。そのため、系の規模が非常に大きく、動力学的手法を解析に用いる必要が在る。しかし、プロトン移動反応は結合の組み替えが起こる事から、力場を用いる通常の古典分子動力学法では解析する事が困難であり、第一原理分子動力学手法が必須となる。

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・核酸塩基の機能中心におけるプロトン移動反応と電子状態との間の相間を明らかにし、タンパク質・核酸塩基の機能発現機構を解明することを目的とする。

1.2 内容

本研究の具体的なターゲットは、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とDNA塩基である。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、濃度勾配に逆らったプロトンポンプ機能を有するため、その反応機構を明らかにすることは大変意義深い。また、DNAの水素移動反応は古くから計算対象となっており、DNAのプロトン移動反応が遺伝障害に繋がっているとの示唆もあり、その反応に注目が集まっている。本研究課題では、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、プロトン移動反応の詳細を追った。

2. 研究方法、計算方法

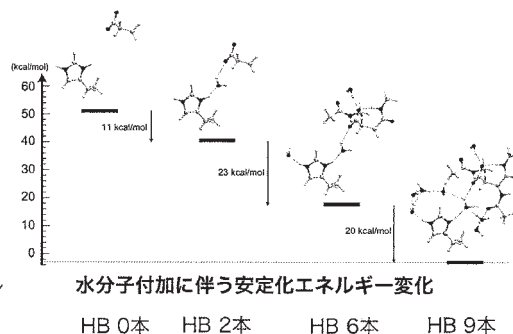
本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用い、D経路入口のHis503-Asp91系の可能なプロトン化状態を調べた。His503-Asp91系の計算モデルは、His503-Asp91ダイアドとその周囲にある15個のアミノ酸残基、および13個の水分子を含む部分を、完全還元型のチトクロム酸化酵素のX線構造（PDB ID: 2ejj）より取り出して作製した。His-Aspダイアド周辺のタンパク質環境を再現するため、取り出した15残基と13個の水分子をX線構造に従って配置した。水相からのプロトンの取り込みに対応させるために、Asp91とHis503の間にある水分子に1個のプロトンを付加した。このHis503-H₃O⁺-Asp91系に対して密度汎関数法を用いて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。一方、DNA塩基の方は2つのグアニンシトシン塩基対がスタックしたモデル系を用い、それぞれの塩基が独立に水素移

動反応を起こす場合、同時に起こす場合の安定構造探索を行い、どの程度のエネルギー障壁が存在するか、また、それが起こりうるかを検証した。

3. 研究成果

3.1 チトクロム酸化酵素 D 経路入り口でのプロトン移動反応

His503-Asp91 系の二つのプロトン化状態に対する、His-Asp 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 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 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

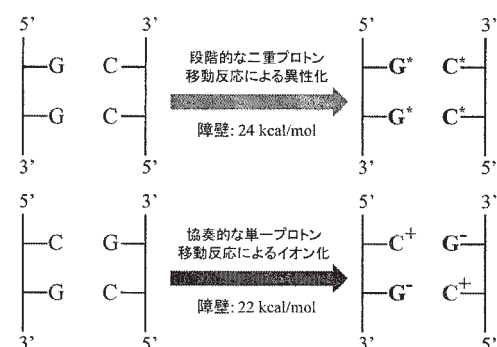


解析をした。その結果、His-Asp ダイアドが孤立している場合には、その電荷分離状態と中性状態のエネルギー差は約 51 kcal/mol と非常に高い値であるのに対し、周囲の水素結合環境を取り込んだ場合はそのエネルギー差が約 5 kcal/mol まで著しく減少することが明らかになった。電子状態を詳細に解析した結果、孤立した His-Asp ダイアドにおいてコアレベルのエネルギー準位で見られた大きなレベルのシフトが、周囲の水素結合環境を取り込むことで解消されることがわかった。

特に、チトクロム酸化酵素の D 経路入り口における水素結合環境は、元来の 50 kcal/mol もある His-Asp ダイアドの二つ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、Journal of Physical Chemistry B 誌に掲載されている (K. Kamiya, et. al., *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6567-6578 (2010).)。

3.2 核酸塩基対内のプロトン移動反応

核酸塩基対間の水素結合系におけるプロトン移動反応の解明は DNA の物性理解に対するさらなる知見を得るために必要である。1 塩基対のグアニン-シトシン(GC)ペアにおけるプロトン移動反応は今までに多くの理論的な計算が成されている。一方で、2 塩基対以上のプロトン移動反応については計算コストの問題から今まで議論が成されていなかった。本研究では 2 塩基対がど



のようなプロトン移動が起こるかを計算により追跡した。2 塩基対で起こりうるプロトン移動反応のダイアグラムを図に示す。5'-GG-3'のような塩基配列では、1 塩基対で起こる二重プロトン移動反応が段階的に起こることがわかった。一方 5'-CG-3'となる塩基配列の場合、上下の塩基対では単一プロトン移動反応を起こして電荷分離した形となって安定化することが分かった。相互作用解析によって、この構造の安定性は電荷の偏りに伴う静電相互作用、電荷移動、分極の効果によるものであることが示された。しかし、一連の反応の障壁は 20-25 kcal/mol と大変高く、また生成物の構造は大変不安定であるという問題が生じ、何らかの化学修飾を施す必要性を示唆した (T. Matsui et. al., *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2168-2177 (2009)、T. Matsui et. al., *Chem. Phys. Lett.* **478**, 238-242 (2009))。

4. 発表、出版実績または予定

4.1 発表

1. ★重田育照、神谷克政、“タンパク-水界面におけるプロトン移動経路の理論解析”、日本化学会、近畿大学、Mar. 26th 2010.
2. ★Y. Shigeta, “Energetics at an entrance part of proton transfer pathway”, 3rd. International Conference of Computational Science, Bali, Indonesia, 2009.
3. ★Y. Shigeta, T. Matsui, “Electron conduction of metal containing artificial DNA”, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, Rhodes, Greece 2009.
4. ★Y. Shigeta, K. Kamiya, “Energy Compensation Mechanism for Protonation States of a Asp-His Pair at entrance of D pathway in Cytochrome c Oxidase”, International Meeting of Metalloprotein Functions, Hyogo, July 31st -Aug 1st, 2009.
5. ★重田育照、神谷克政、「金属蛋白質の触媒反応の理論解析」、第 47 回生物物理学会年会、徳島文理大学・アスティとくしま、Oct 31th, 2009
6. 重田育照、宮地秀明、「Side-on 型配位遷移金属錯体の反応解析」、第 104 回触媒討論会（特別講演）、シーガイア・宮崎大学、Sep 29th, 2009

4.2 出版

1. ★K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi, A. Oshiyama, Y. Shigeta, "Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Pairs", *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 6567-6578, 2010.
2. Y. Shigeta, H. Miyachi, T. Matsui, N. Yokoyama, K. Hirao, “Quantum Theory in Terms of Cumulant Variables”, *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems, Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry*, Ed. P. Piecuch, J. Maruani, G. Delgado-Barrio, S. Wilson, Chap. **21**, 3-34, Springer, 2009.
3. Y. Shigeta, “Molecular theory including quantum effects and thermal fluctuations”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **82** (Award Accounts), 1323-1340, 2009.
4. T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, K. Hirao, “Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair II: The origin of stabilities of proton-transfer products”, *Chemical Physics Letters*, **478**, 238-242, 2009.
5. T. Matsui, H. Miyachi, Y. Nakanishi, Y. Shigeta, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Hirao, “Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 12790-12795 2009.
6. T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, “Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibility of proton-transfer reactions”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 2168-2177, 2009
7. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, “Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases”, *Polyhedron*, **28**, 1945-1949, 2009.
8. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, “Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases”, *Polyhedron*, **28**, 1714-1717, 2009.

励起状態反応ダイナミクス手法の開発と応用

Development of *ab initio* excited-state molecular-dynamics method and its application to photo-chemistry

○武次 徹也、野呂 武司、中山 哲、武次 ゆり子、Sheng Li、Lyalin Andrey、大谷 優介、佐藤 公則、関 奈々美、原渕 祐、竹内 ひかる、森井 健人、山崎 祥平（北海道大学）

1 研究目的、内容

Ab initio 量子化学計算で得られるエネルギー勾配に基づいた分子動力学(AIMD)法は、ポテンシャル関数を用いる従来の分子動力学計算に比べて計算コストはかかるが原理的には任意の化学反応過程に適用できる強みを持ち、近年の計算機性能の向上とともにその応用範囲はますます広がっている。本課題では、AIMD 法の適用範囲を電子励起状態に拡張し、非断熱結合により引き起こされる状態間遷移をあらわに考慮した汎用的分子動力学プログラムを開発することを目的とする。全自由度を考慮した複数の電子状態を同時に扱うシミュレーションによって励起ポテンシャル曲面とダイナミクスの相関を議論するとともに、QM/MM 法により周囲の溶媒分子の影響を取り入れた分子動力学計算を行って光反応における溶媒の役割を明らかにする。電子状態計算には状態平均多配置 SCF (SA-CASSCF) 法を採用し、あらかじめ関与する電子状態を特定した上で多状態シミュレーションを行う。非断熱遷移には、Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用し、スピン-軌道相互作用が重要となる系に対しては数値微分によりあらわにその効果を取り入れる。光異性化反応や解離性再結合反応、励起プロトン移動反応、スピン-軌道相互作用が重要な系、溶液内光反応など様々な反応系への適用を通して、励起ダイナミクスの方法論上の問題点を検討し、実在系分子の励起ダイナミクスに対する第一原理反応動力学を確立することを目指す。

2 研究方法、計算方法

電子励起状態で進行する反応過程では、非断熱領域で生じる状態間遷移を考慮する必要がある。断熱状態が近接する非断熱領域では、分子系は単一のポテンシャル曲面（断熱状態）上に存在するのではなく、複数の断熱状態に確率的に分布することになる。非断熱効果を実装した古典トラジェクトリー計算の手法として、半古典的 Ehrenfest 法と Surface hopping 法が挙げられる。半古典的 Ehrenfest 法では断熱状態がエネルギー的に解離していくときの *minor path* を記述することが出来ず、反応の分岐比を議論することはできないが、surface hopping 法では非断熱領域において確率的に状態遷移が考慮され、多数のトラジェクトリーを走らせることにより生成物 *channel* の分岐比を議論することが可能である。Surface hopping 法としてはこれまでに多くのアルゴリズムが提案されているが、得られる結果の精度や計算コストは遷移確率を求めるアルゴリズムに強く依存する。

本研究では surface hopping 法を採用し、状態間遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用する。このアルゴリズムは正味の状態間遷移を考慮しており、統計的議論を可能にするほど多数のトラジェクトリーを走らせたときに分子系が存在する断熱状態の分布割合が電子状態の確率振幅 c に一致するように設計されている。トラジェクトリーに沿ってステップ毎に状態間遷移の可否を判定するために、電子波動関数の確率振幅を利用する。トラジェクトリーに沿って電子の時間依存 Schrodinger 方程式を解くことにより、電子波動関数の確率振幅が得られる。非断熱結合項が大きくかつ非断熱結合方向の分子系の速度が大きいときに電子状

態は大きく変化する。複数の断熱状態がエネルギー的に近接すると非断熱結合ベクトルは大きな値を持ち、非断熱遷移の確率が増大する。Tully の方法では、微小時間 Δt の間に状態 k から状態 j への遷移が起こる確率 P_{kj} を各点で計算し、一様乱数と比較することにより状態遷移をさせるか否かをそのつど判定する。遷移が起こる場合、系全体のエネルギー保存則を満足させるために、状態間のエネルギー差を非断熱結合方向の速度成分に運動エネルギーとして与える。

状態遷移を考慮した AIMD 法では、励起状態のエネルギー勾配に加えて非断熱結合ベクトルが必要となる。現時点で電子励起状態の計算が可能な *ab initio* 法としては、CIS, MCSCF, SAC-CI, EOM-CC, MS-CASPT2, MR-SDCI 法が挙げられるが、それぞれの計算精度、適用範囲、コストを考慮して方法を選択する必要がある。ここで注意すべきは、研究対象は垂直励起エネルギーではなく結合の解離と生成を伴う励起反応過程であり、反応過程では単配置に基づく手法は容易に破綻するということである。また、エネルギー勾配と非断熱結合項を解析的に計算できる方法でなければ実用には耐えられない。したがって、現時点では選択肢は MCSCF 法に絞られることになる。本研究では、電子状態理論として解析微分と非断熱結合項が入手可能な状態平均 MCSCF 法を採用した。用いた *ab initio* プログラムは MOLPRO である。

3 研究成果

アゾベンゼン及びその誘導体は *cis-trans* 光異性化を示す典型的な分子であり、光化学の基礎的観点からだけでなく、光誘導スイッチ、大容量イメージ蓄積装置等の工業的応用において高いポテンシャルを有する点からも重要な分子である。工業的応用における機能はアゾベンゼン部分の *cis-trans* 光異性化に基づいており、その機構解明は重要な意義を持つ。実験研究では、異性化経路として $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起では NN-C 結合角が変化することによる *inversion*、 $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起では N=N 結合軸に対するフェニル基の回転による *rotation* により反応が進行すると考えられてきた。一方理論研究では、 $S_1(n\pi^*)$ 励起では長らく *inversion* の経路が有利であるとされてきたが、Ishikawa 等により $S_1(n\pi^*)$ 状態のポテンシャル曲面(PES)の *rotation* に沿った経路上に S_0 , S_1 の円錐交差が見出され、*rotation* の経路の優位性が報告された。その後、アゾベンゼンの光異性化経路について多くの理論計算 (CASSCF / CASPT2 / TDDFT) が行われたが、 $S_1(n\pi^*)$, $S_2(\pi\pi^*)$ いずれの励起状態においても *rotation* の経路が有利であると報告されている。さらに最近は、半経験的分子軌道法や DFT 法に基づく励起状態のポテンシャル曲面上の動力学計算も行われているが、 S_1 状態については *inversion* の経路ではなく *rotation* の経路にそって反応が進行する様子が報告されている。

本研究では、アゾベンゼンの $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起後の反応ダイナミクスに対し、CASSCF レベルで状態遷移をあらわに考慮した AIMD シミュレーションを行い、異性化の収率、励起寿命、反応経路、状態遷移機構について詳細な議論を行った。アゾベンゼンは 24 原子系と励起状態 AIMD 計算の対象としてはかなり大きく、*trajectory* を数百本走らせるには計算コストの軽減が重要となる。AIMD シミュレーションにおいてコストを軽減するには、1 点あたりの電子状態計算を軽くすることと、*trajectory* 計算のタイムステップを可能な限大きくするという 2 つのアプローチが考えられる。電子状態計算では、CASSCF の active space として π , π^* 軌道に N の非結合性軌道(n)を 2 つ加えた 6 電子 4 軌道と比較的小さな空間を適用し、さらに基底関数として STO-3G を適用することによりコスト軽減を図った。もちろん PES の記述が貧弱であればダイナミクス計算の結果も信頼性を失うので、垂直励起エネルギーについて計算値と実験値を比較し、PES の形状について DZP 基底による結果と比較して、CASSCF/STO-3G レベルでも PES の精度が極端に落ちることはないことを確認した。また、タイムステップを大きくとるために、反応にそれほど関与しないと考えられるフェニル基の CH 結合長を平衡構造の値に固定し、conventional な MD 計算でよく用いられる RATTLE/SHAKE 法を AIMD プロ

グラムに実装して、励起ダイナミクス計算を行った。アゾベンゼンでは、この CH 伸縮振動が最も速い運動であるので、この自由度を固定することによりタイムステップをかなり長めにとることが可能となる。本研究では予備計算を十分にいき、タイムステップとして通常の座標領域では 1.0 fs、非断熱領域では 0.1 fs を採用することとした。電子状態間の遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用し、原子核の時間発展には velocity Verlet-RATTLE 法を適用する。また、初期条件は、cis 体および trans 体の基底状態における平衡構造近傍において 300 K の条件下で各基準振動の座標と運動量を生成し、cis 体から 200 本の trajectory を 240 fs、trans 体からは 100 本を 3 ps 走らせた。

本 AIMD シミュレーションにより、 $n\pi^*$ 励起においてもアゾベンゼンの光異性化は基本的に中心部分の CNNC 二面体角が回転することにより進行することが確認された。ただし、この回転の様式には時計回りと反時計回りの 2 種類があり、初期条件によりいずれかの経路をとることが新たにわかった。cis 体、trans 体からの反応の異性化の収率はそれぞれ 0.45, 0.28 となり実験値と非常に良い一致を示した。

4 発表、出版実績または予定

(1) A. Nakayama, N. Seki, and T. Taketsugu, "Efficient sampling for ab initio Monte Carlo simulation of molecular clusters using an interpolated potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, **130**, 024107 (2009); (2) D. Kina, P. Arora, A. Nakayama, T. Noro, M. S. Gordon, and T. Taketsugu, "Ab initio QM/MM excited-state molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution," *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2308-2318 (2009); (3) A. Lyalin and T. Taketsugu, "Cooperative adsorption of O₂ and C₂H₄ on small gold clusters," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12930-12934 (2009); (4) A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Shiga, "Speed-up of ab initio hybrid Monte Carlo and ab initio path integral hybrid Monte Carlo simulations using an auxiliary potential energy surface," *Chem. Lett.*, **38**, 976-977 (2009); ★(5) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics simulation with internal constraint on photoisomerization of azobenzene in $n-\pi^*$ state," *J. Chem. Phys.*, **131**, 194306 (2009); (6) Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, "Theoretical study of Ar-MCO (M = Pd, Pt)," *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 139-143 (2010); ★(7) A. Lyalin and T. Taketsugu, "Adsorption of Ethylene on Neutral, Anionic and Cationic Gold Clusters," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2484-2493 (2010); (8) L. Sheng, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Ab initio study of Xe adsorption on grapheme," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3544-3548 (2010); ★(9) A. Lyalin and T. Taketsugu, "Reactant Promoted Oxygen Dissociation on Gold Clusters," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1752-1757 (2010); (10) T. Taketsugu, D. Kina, A. Nakayama, T. Noro, and M. S. Gordon, "QM/MM Study of Excited State Solvation Dynamics of Biomolecules," in *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*, edited by K.-L. Han and G.-J. Zhao (Wiley, 2010) in press; (11) 喜名大輔、中山哲、野呂武司、Mark S. Gordon、武次徹也「QM/MM-AIMD 法によるクマリン 151 励起状態緩和過程の理論的研究」第 12 回理論化学討論会、2009 年 5 月 28-30 日、東京; (12) 原渕祐、中山哲、武次徹也「cytosine の光励起ダイナミクスに関する理論的研究」第 12 回理論化学討論会、2009 年 5 月 28-30 日、東京; (13) 喜名大輔、中山哲、野呂武司、Mark S. Gordon、武次徹也「QM/MM-AIMD 法によるクマリン 151 励起状態緩和過程の理論的研究」特定領域実在系の分子理論公開シンポジウム、2009 年 5 月 30-31 日、東京; ★(14) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics simulation with internal constraint on photoisomerization of azobenzene in $n\pi^*$ state," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009 年 6 月 22-27 日、Helsinki, Finland; (15) T. Taketsugu, D. Kina, P. Arora, A. Nakayama, T. Noro, and M. S. Gordon, "Ab initio QM/MM excited-state molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009 年 6 月 22-27 日、Helsinki, Finland; (16) M. Kamiya and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics study on the

photodissociation of CH_3I ," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009 年 6 月 22-27 日、Helsinki, Finland; (17) A. Nakayama, N. Seki, and T. Taketsugu, "Efficient sampling for ab initio Monte Carlo simulation of molecular clusters using an interpolated potential energy surface," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009 年 6 月 22-27 日、Helsinki, Finland; (18) L. Sheng, Y. Taketsugu, and T. Taketsugu "Xenon adsorption on graphite: ab initio study," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009 年 6 月 22-27 日、Helsinki, Finland; (19) 武次徹也「励起状態反応ダイナミクスへの理論的アプローチ」九州大学理学部化学教室最新化学談話シリーズ平成 21 年度第 1 回談話会、2009 年 7 月 7 日、福岡; ★(20) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics with internal constraints," 諸熊博士 75 歳誕生記念シンポジウム、2009 年 7 月 20 日、京都; ★(21) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State Reactions" *Long Island University Seminar 2009*, 2009 年 9 月 15 日、New York; (22) 原渕祐、中山哲、武次徹也「ab initio 分子動力学法を用いた cytosine の光励起ダイナミクス」第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 21-24 日、名古屋; ★(23) 佐藤公則、大谷優介、野呂武司、武次徹也「Ab initio 拘束分子動力学法によるアゾベンゼンの光異性化機構の解明 2: $\text{S}_2(\pi\pi^*)$ 状態」第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 21-24 日、名古屋; ★(24) 大谷優介、佐藤公則、野呂武司、武次徹也「Ab initio 拘束分子動力学法によるアゾベンゼンの光異性化機構の解明 1: $\text{S}_1(n\pi^*)$ 状態」第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 21-24 日、名古屋; ★(25) 森井健人、中山哲、野呂武司、武次徹也「解離性再結合反応 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{e}^-$ に関する理論的研究」第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 21-24 日、名古屋; (26) 武次徹也「Ab initio 分子動力学法とポテンシャル曲面生成」化学反応経路探索のニューフロンティア、2009 年 9 月 24-25、豊田; ★(27) T. Taketsugu and A. Lyalin, "Theoretical Study on Catalytic Activity of Gold Clusters," *The 5th Nanjing University-Hokkaido University Joint Symposium*, 2009 年 11 月 8-11 日、Nanjing; (28) Y. Harabuchi, A. Nakayama, and T. Taketsugu, "Ab Initio Molecular Dynamics Study of Ultrafast Decay Mechanism of Cytosine" *The 5th Nanjing University-Hokkaido University Joint Symposium*, 2009 年 11 月 8-11 日、Nanjing; ★(29) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Simulations of Dissociative Recombination Reactions," *The fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry*, 2009 年 12 月 21-23 日、Port Dickson, Malaysia; ★(30) T. Taketsugu, "Ab initio excited-state dynamics study" *International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, 2010 年 1 月 7-9 日、Kyoto; (31) S. Yamazaki and T. Taketsugu, "Multi-state CASPT2 study of the deactivation mechanisms of uracil and 5-fluorouracil," *International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, 2010 年 1 月 7-9 日、Kyoto; ★(32) A. Lyalin and T. Taketsugu, "Adsorption and catalytic activation of O_2 and C_2H_4 on gold clusters," *Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO)*, 2010 年 1 月 12-14 日、Matsushima; (33) 武次徹也「Ab initio 計算に基づく振動分光学と反応ダイナミクス」近畿化学協会コンピュータ化学部会公開セミナー第 77 回例会「GAMESS の研究事例紹介」2010 年 1 月 20 日、大阪; ★(34) T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics approach to excited-state reactions" *69th Okazaki conference "New Frontier in Quantum Chemical Dynamics"*, 2010 年 2 月 21-23, Okazaki; (35) 山崎祥平、武次徹也「量子化学計算が明かす核酸塩基の光物理」第 8 回 HSS ワークショップ、2010 年 3 月 11 日、札幌

核内受容体の揺らぎと構造変化における分子動力学法を用いた

線形応答理論解析

Relationship between Structural Fluctuation and Positions of Helix 12 in Nuclear Receptors Studied by Molecular Dynamics Simulation

○渡邊千鶴（東海大学・情報教育センター）

1 研究目的、内容

核内受容体は、DNA の転写を制御するタンパク質の一種で、発生、恒常性、代謝などの生命維持に大きく関わっており、乳がんなどの疾病に対する治療薬の標的である。核内受容体は、ホルモンなどの低分子と結合することによって、構造変化が起きる。X 線構造から、結合する低分子の種類によって変化する構造は異なることが確認されている。核内受容体に結合した低分子が、亢進剤（アゴニスト）として働くか、拮抗剤（アンタゴニスト）として働くかを決めるのは、C 末端に存在する 12 番目の α -ヘリックス（H12）の位置の違いである（図 1）。この構造変化がどのようにして起こるのか、その原因を調べることは、創薬をする上での重要な知見を与えるものと期待される。

本研究では、核内受容体の一種であるエストロゲン受容体 α （ER α ）において結合する低分子の種類によって構造変化が異なる理由を調べるため、以下の二つの課題を行った。（1）核内受容体に結合した低分子がアゴニストとして働く場合の核内受容体の構造揺らぎから、線形応答理論よりアンタゴニストとして働く場合の低分子を外力として取り扱い H12 の位置の予測を行った[1]。（2）アゴニスト結合時、アンタゴニスト結合時における H12 の位置を固定するような役割を持つアミノ酸残基の特定のため、フラグメント分子軌道法を用いた量子化学計算によって、H12 とアミノ酸残基間の相互作用解析を行った[2, 3]。

2 研究方法、計算方法

本研究で用いた ER α の構造は、以下の 2 つである。図 1 a に示した ER α とアゴニスト（17 β -estradiol: EST）の複合体（PDB-ID:1GWR）、図 1 b. に示した ER α とアンタゴニスト（4-hydroxytamoxifen: OHT）の複合体（PDB-ID:3ERT）である。課題（1）の分子動力学法を用いた線形応答理論解析[1]には、分子動力学計算ソフトウェア AMBER10 を使用した。

また、課題（2）において、H12 とアミノ酸残基間の詳細な相互作用解析を行うため、フラグメント分子軌道法を用いた量子化学計算（FMO-MP2/6-31G*）を行った[2, 3]。

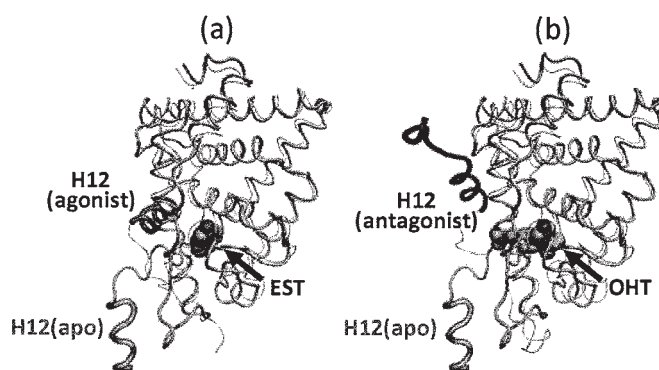
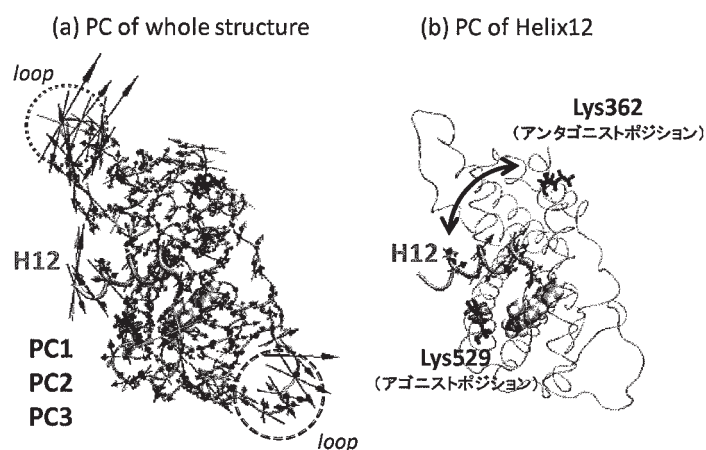


図 1. エストロゲン受容体

3 研究成果

アゴニスト結合時の ER α の構造を用いて分子動力学シミュレーションを行い、その振動モードの主成分解析を行った (図 2)。その結果、H12 領域の振動モードの第二主成分 (PC2) は、H12 のアゴニストポジション (Lys529) とアンタゴニストポジション (Lys362) をつなぐ方向に沿って振動していることが確認された。また、このようなアゴニスト結合時の ER α の構造揺らぎから、アゴニスト結合-アンタゴニスト結合時の ER α の構造の差を外力 (摂動) として取り扱い、線形応答理論解析を行った。その結果、リガンドポケットのアミノ酸残基に対して、アゴニスト結合時-アンタゴニスト結合時の差分ベクトル方向へ外力を加えた場合、H12 はアンタゴニストポジションの方向へ構造変化することが確認された。

フラグメント分子軌道法を用いた、フラグメント間相互作用解析、静電ポテンシャル解析により、ER α の H12 と他のアミノ酸残基間の相互作用を調べた。その結果、H12 はアゴニスト結合時に Lys529、アンタゴニスト結合時には Lys362 と強く引力相互作用を示していることを明らかにした。



4 発表、出版実績または予定

発表

図 2. 主成分解析

★ Chiduru Watanabe, Sachiko Aida-Hyugaji and Kaori Fukuzawa,

“Intramolecular Interaction of Human Estrogen Receptor α Ligand Binding Domain with Different Helix 12 Positions Studied by *Ab initio* Fragment Molecular Orbital Method”, Chem-Bio Informatics Society-Korean Society for Bioinformatics and Systems Biology (CBI-KSBS) Joint conference, Busan, Korea (4 – 6 November, 2009)

★ 渡邊千鶴, 合田-日向寺祥子, 渡邊博文, 田中成典

「リガンドに依存した核内受容体の構造変化に対する線型応答理論による解析」

日本物理学会 第 65 回年次大会 (岡山大学) 2010 年 3 月 (講演番号: 21aEF-6)

★ Chiduru Watanabe, Hirofumi Watanabe, Shigenori Tanaka and Sachiko Aida-Hyugaji,

“Relationship between Structural Fluctuation and Positions of Helix 12 in Ligand-dependent Nuclear Receptors Studied by Molecular Dynamics Simulation”, Pacificchem 2010, Honolulu, Hawaii, USA, (December 15 - 20, 2010)

参考文献

[1] M. Ikeguchi, J. Ueno, M. Sato, A. Kidera; Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 078102.

[2] K. Kitaura T. Sawai, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem Phys. Lett. 312 (1999) 319.

[3] T. Nakano, Y. Mochizuki, S. Amari, M. Kobayashi, K. Fukuzawa, S. Tanaka, J. Comput. Chem. Jpn. 6 (2007) 173

生体高分子系へのレプリカ交換 MD 法の改良・開発

Development of replica exchange MD method for biomolecules

○亀田 倫史（産業技術総合研究所・CBRC）

1 研究目的、内容

我々は、強力なサンプリング能力を持つレプリカ交換 MD 法を用いて、生体高分子系のシミュレーションを行ってきたが、さらに、レプリカ交換 MD を改良した新手法の開発や、正しい結果を得るためにはどのような計算条件を用いるべきか、探る研究を行ってきた。今回は、レプリカ交換 MD 法を用いる際の圧力制御の有無が、蛋白質折れ畳みシミュレーションにどのような影響を及ぼすか研究した。

2 研究方法、計算方法

計算プログラムとしては、GROMACS3.3 を用いた。圧力制御の有無を比較するため、NPT 系と、全体の密度が異なる 2 つの NVT 系、合計 3 つの計算を行い、その結果を比較した。生体高分子は、アミノ酸 10 残基からなり、生理的条件下で β -ヘアピン構造をとるペプチド、スーパーシニョリンを用いた。蛋白質分子の部分電荷、力場は OPLS/AA/L を用いた。水分子モデルとして TIP4P を用いた。蛋白質の初期構造は真空中で超高温（ $\sim 1000\text{K}$ ）での短時間計算を行うことで作成した。構造は二次構造などは形成せず、壊れている。NPT 系では $P=1$ 気圧で計算を行った。NVT 系では、まず 1 気圧、 300K における MD 計算を行い、水密度変化がなくなった時点で計算をやめ、それをレプリカ交換 MD 法の初期構造として用いた。さらに、実験（定圧、 $P=1$ ）で決定された転移温度 $T_m \sim 340\text{K}$ における、水密度と同じ値になるように体積を変化させた構造を初期構造とした NVT 系計算も行った。つまり、常温における水密度、転移温度での水密度を用いた、NVT 系での計算を行い比較した。

3 研究成果

これまで、蛋白質折れ畳みに関する理論研究は数多く行われてきた。具体的には、蛋白質を全原子モデルで表現し、強力なサンプリング能力を持つ、マルチカノニカル法やレプリカ交換 MD 法を用いたシミュレーションを行うことで、さまざまな温度における蛋白質の振る舞い（相転移のようす）を再現する試みが行われてきた。これまでの報告では、ランダムな初期構造から計算を開始しても、実験で得られた構造へと正しく巻き戻ることが示されている。しかし、その転移温度（天然構造の存在率が 50% になる温度）が過度に高くなってしまう現象も同時に報告されてきた（Zhou R; 2003, PNAS など多数）。これは、力場が生理的条件下での蛋白質の振る舞いを再現するために作られているため、高温での振る舞いをうまく再現できない、と考えられてきた。言い換えると、温度依存性を考慮した力場を開発しなければならないことを示唆している。

我々は、ここで圧力に興味を持った。これまでの計算は体積一定、NVT 系で行われている（少ないが例外はある。例えば、Okumura H et al; 2008, JPCb）しかし、実験は通常定圧条件下、NPT 系で行われる。そこで、NPT 系、NVT 系でのレプリカ交換 MD 法を行い、圧力制御の有無、また水密度の違いがどのように計算結果に影響するか調べた。

結果を図1に示す(各温度に対する天然構造の存在比)。天然構造の存在率が50%になった温度を転移温度とすると、NPT系では344Kと、実験値(343K、Honda S et al; 2008, JACS)と非常に良い一致を示した。一方でNVT系での転移温度は384K、392Kと、異常に高い温度になってしまうこともわかった。当初我々は、水密度と温度が一致する状態ではNPT系でもNVT系でも同じ結果を与えると予想していたが、NVT系での計算は異なる水密度を用いても、過度に安定化させてしまうことが明らかになった。

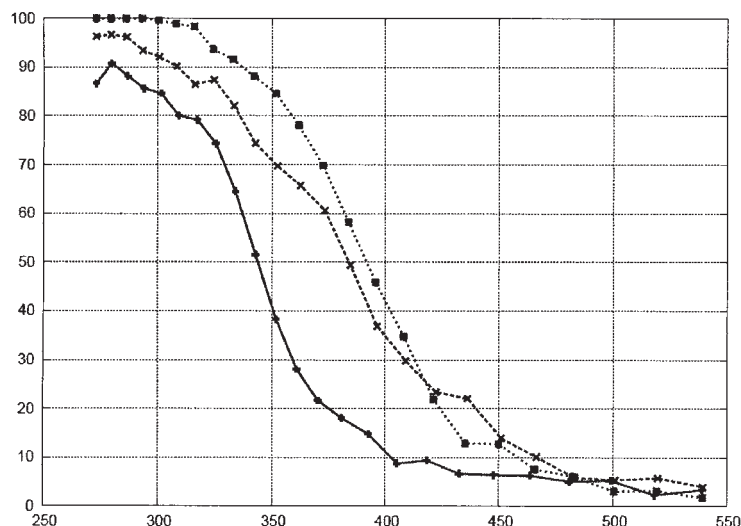


図1 各温度(K)における天然構造の存在比(%) 実線：NPT(P=1)、破線：NVT (P=1、T=300K における水密度を再現する大きさに box を固定)、点線：NVT (P=1、T=340K における水密度を再現する大きさに box を固定)「X 線構造に対して、構造のずれ、RMSD が 2.0 Å 以下」の構造を「天然構造」と定義した。

4 発表、出版実績または予定

論文

- 1) Koga N., Kameda T., Okazaki K, Takada S, "Paddling mechanism for the substrate translocation by AAA+ motor revealed by multiscale molecular simulations" *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** (43) 18237-18242 (2009)
- 2) Maho Yagi-Utsumi, Tomoshi Kameda, Yoshiki Yamaguchi and Koichi Kato, "NMR characterization of the interactions between lyso-GM1 aqueous micelles and amyloid β " *FEBS Lett.* **19**; 584(4) 831-6 (2010)

講演

- 1) 亀田倫史「難溶物質・アミロイドの溶解シミュレーション」第9回日本蛋白質科学会年会、2009年5月
- 2) 亀田倫史「NMR 構造決定に最小限必要な距離情報を、Gaussian Chain Model で導出する」大阪大学蛋白質研究所・蛋白研セミナー、2009年7月

ポスター発表

- 1) 亀田倫史「タンパク質とカーボンナノチューブの MD シミュレーション」第47回日本生物物理学会年会、2009年11月

真空及び固体中における分子とナノ構造の電子移動理論

Theory of electron transfer in molecules and nanostructures both in vacuum and embedded in crystalline solids

○Hannes Raebiger、大野 かおる、石井 聡、藤田 武士、福富 修平、田所 洋一
(横浜国立大学大学院工学研究院：物理工学コース)

1 研究目的、内容

Conventional redox theories fail even for simple molecules, there are examples where oxidation leads to reduction or vice versa[1]. In chemical reaction, the oxidation numbers and formal charge are widely used and well established concepts. However, these chemical concepts frequently become ambiguous[2] and not predictive concepts. These concepts are used differently in various cases, often lacking physical meaning. For example, the relationship between oxidation numbers and physical charges becomes less and less obvious[3]. In fact, theoretical calculations have shown that there is no relationship between physical charges and formal oxidation numbers[4,5]. In particular, such ambiguities emerge in the chemistry of molecules containing transition elements. In the present project, we calculate redox reactions of molecules and nanostructures, both in vacuum and embedded in solids, using first principle methods. The purpose of these calculations is to clarify on what level physical charge transfer takes place, and develop a universal, unambiguous theory of electron transfer that classifies redox reactions based on physical charge transfer, as opposed to formal charge transfer. Thus far, we have successfully calculated various ground state configurations of quasi-1D nanostructures embedded in bulk AlN and GaN, as well as simple octahedral complexes of cobalt and other transition elements. Explicit calculations of redox reactions, i.e. changes in oxidation numbers have been calculated for complexes embedded in GaN, leading to a novel ‘perturbation theory-like’ theory for defect complexes in solids[6], which appears to have a generalization for molecular systems[7]. Our purpose is to develop a unified theory for free molecules and nanostructures, as well as for molecules and nanostructures embedded in semiconductor and insulator solids (cf. spinodal decomposition[8]).

[1] Miller, Min, *Angew. Chem.* 48, 262 (2009). [2] Parkin, J. *Chem. Ed.* 83, 791 (2006). [3] Jansen, Wedig, *Angew. Chem.* 47, 10026 (2008). [4] Raebiger, Lany, Zunger, *Nature* 453, 763 (2008). [5] Resta, *Nature* 453, 735 (2008). [6] H. Raebiger, submitted (2010). [7] S. Fukutomi, B.Sc. Thesis (2010); manuscript under preparation. [8] Katayama-Yoshida et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, 15 (2007).

2 研究方法、計算方法

First principles calculations are carried out via density-functional methods for solids, and both hybrid functional and Hartree-Fock+CI methods like CASSCF and MCSCF for molecules. The bulk systems include 1D wires embedded in insulator host materials[1], and molecular systems involve porphyrins, as well as simple octahedral complexes of cobalt and other transition elements like hexaqua/hexammino cobalt and other elements complex. We use several program codes which include VASP, Gaussian, and GAMESS.

[1] Ayuela, Raebiger, Puska, Nieminen, *Phys. Rev. B* 66, 035417 (2002).

3 研究成果

Similar self-regulating effects, as observed in the case of transition element doping of semiconductors and insulators[1] are expected, and observed. However, the scope of the present study is to generalize these results in a new formalism. The authors' background is mostly in condensed matter physics (see e.g. [2,3]), where molecular models are commonly used to interpret e.g. chemical bonding and magnetic interactions. In present work, an objective is to transfer the experience from semiconductor doping and the theory of magnetism back into molecular chemistry. Success thus far includes a theory for the spectra of defects embedded in insulator host material[4], and preliminary result suggest a generalization to molecular complexes is feasible[5].

[1] Raebiger, Lany, Zunger, Nature 453, 763 (2008). [2] Raebiger, Lany, Zunger, Phys. Rev. B 76, 045209 (2007). [3] Raebiger, Lany, Zunger, Phys. Rev. Lett. 101, 027203 (2008). [4] H. Raebiger, submitted (2010). [5] S. Fukutomi, B.Sc. Thesis (2010); manuscript under preparation.

4 発表、出版実績または予定

★ H. Raebiger, submitted (2010). ★ S. Fukutomi, B.Sc. Thesis (2010); manuscript under preparation. ★ H. Raebiger, presentation at Japanese Physical Society meeting, Sep 25-28 (2009), Kumamoto, Japan; upcoming presentation at ★ The conference of Magnetism and Magnetic Materials, Jan 18-22 (2010), Washington DC, USA; ★ The American Physical Society March Meeting, Mar 15-19 (2010), Portland, OR, USA. Raebiger, Lany, and Zunger, Phys. Rev. B 79, 165202 (2009). Raebiger, Lany, Zunger, Nature 453, 763 (2008). Raebiger, Lany, Zunger, Phys. Rev. Lett. 101, 027203 (2008). Lany, Raebiger, Zunger, Phys. Rev. B 77, 241201 (2008). Rabiger, Lany, Zunger, Phys. Rev. Lett. 99, 167203 (2007). Raebiger, Ganchenkova, von Boehm, Appl. Phys. Lett. 89, 012505 (2006). Raebiger, Ayuela, von Boehm, Phys. Rev. B 72, 014465 (2005).

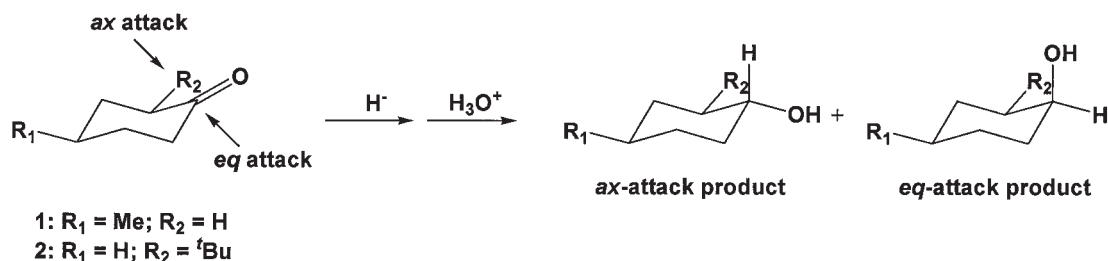
溶媒が有機反応に及ぼす影響に関する理論研究

Theoretical studies of solvation effect on organic 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、高知大院総合）

1 研究目的、内容

水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) や水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) などの金属ヒドリドを用いた水素化還元により望みの立体を有する化合物を得るためには何らかの方法で立体制御する必要がある。しかし金属ヒドリド試薬による水素化還元の詳細な反応メカニズムや選択性発現機構には未だ不明な点が多く、選択性の理論的予測は現在においても未解決の問題として残っている。本研究では、 NaBH_4 によるケトンの水素化還元反応メカニズムを解明するため、Car-Parrinello の分子動力学シミュレーションを用いて、メタノール溶媒中における NaBH_4 のダイナミクスを調べ、その結果を基にこの反応のメカニズム解析を試みた。



2 研究方法、計算方法

分子動力学シミュレーションには ab initio MD である CPMD プログラムを用い、BLYP 法により計算を行った。また、基底状態や遷移状態の構造最適化およびエネルギー計算には分子軌道計算 (Gaussian03 プログラム) を用いて行った。その際の計算手法として HF、MP2 および様々な DFT 法を用いた。基底関数は 3-21G(d) ~ 6-31+G(d) を場合に応じて用いた。

3 研究成果

水素化ホウ素ナトリウムはこれまで、溶媒中においては Na^+ と BH_4^- が溶媒和の影響によって完全に解離して存在しているのではないかと考えられてきたが、分子動力学シミュレーションの結果、メタノール溶媒中においても Na^+ と BH_4^- は常に相互作用しており、シミュレーション中でこれらが一定以上の距離に離れた状況は観察されなかった。さらに、 Na^+ と BH_4^- の結びつきの強さを定量的に測るため、熱力学的積分法とブルームーン法を用いて Na^+ と BH_4^- の解離に伴う自由エネルギーの変化を計算

したところ、解離には 4 kcal mol^{-1} 以上のエネルギーが必要であることがわかった。これらの計算結果から、 Na^+ と BH_4^- は水素化還元の際にも反応を通して常に相互作用していると予測されたため、アセトンの NaBH_4

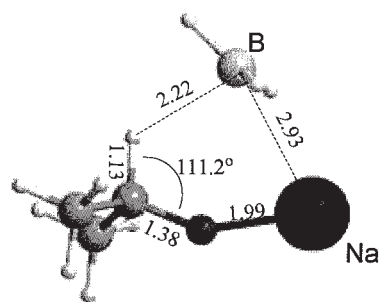


Figure 1. Optimized transition structure of NaBH_4 reduction of acetone.

による水素化還元反応について、ナトリウムイオンが BH_4^- と結合形成し得る距離に存在している遷移状態構造を密度汎関数法 (DFT) 計算により探索した。その結果、ケトンのカルボニル酸素と BH_4^- 上のヒドリドの一部がナトリウムイオンに配位した遷移状態構造が B3LYP/6-31+G(d) レベルの計算により求められた (Figure 1)。さらに、先に行った Car–Parrinello の分子動力学シミュレーションにおいて、3つの溶媒分子が常にナトリウムに配位していたことを考慮して、溶媒分子をあらわに含めた上で遷移状態について DFT 計算を行ったところ、 BH_4^- やケトンに加え、溶媒分子もナトリウムイオンに配位した遷移状態が最適化構造として得られた (Figure 2)。次にそれぞれの遷移状態構造

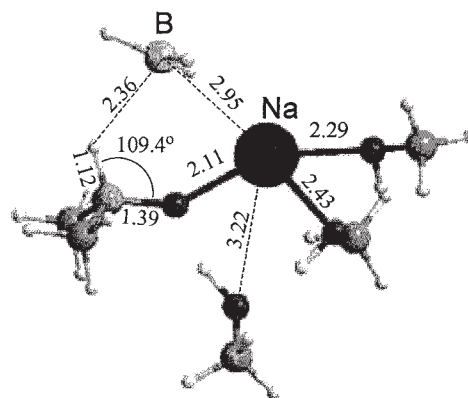


Figure 2. Optimized transition structure of NaBH_4 reduction of acetone with three solvent molecules (methanol).

について IRC 計算により反応の初期錯体を求めた上で活性化エネルギーを算出したところ、この系における反応では溶媒分子の存在によって活性化エネルギーが著しく減少することが認められた。そこで置換シクロヘキサノン系の NaBH_4 還元について、今回新しく示唆された溶媒配位型の遷移状態構造を求め、得られたエネルギーからジアステレオ面選択性の予測計算を行った。その結果、予測された生成比は実験値を再現することとなった (Table 1)。以上の結果より、 NaBH_4 によるケトンの水素化還元反応においては、溶媒の存在が反応速度および反応選択性に影響を及ぼしていることが示唆され、また、今回求められた溶媒配位型の遷移状態構造の妥当性および選択性予測に対しての有効性が示された。

Table 1. Calculated and experimental selectivities on NaBH_4 reduction of substituted cyclohexanones.

ketone	calc. ^a		exp.	
	<i>ax</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>eq</i>
4-Me-cyclohexanone (1)	80.9	: 19.1	86	: 14
2- ⁱ Bu-cyclohexanone (2)	41.0	: 59.0	50	: 50

^a MP2/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d)

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.
- ★金野、鈴木、友田、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年、桐生
- 藤山、政岡、梅津、勝、金野、藤尾、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年、桐生
- ★Kaneno, D.; Tomoda, S.; Fujiyama, R.; Kiyooka, S. 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, **2009**, Fukuoka.
- Fujiyama, R.; Kagawa, T.; Umeda, M.; Kaneno, D.; Fujio, M. 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, **2009**, Fukuoka.
- ★金野、友田、日本化学会第 90 回春季年会 2010 年、東大阪
- Kiyooka, S.; Matsumoto, S.; Umezu, S.; Fujiyama, R.; Kaneno, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1651.

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。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、本研究では大気環境科学上重要な硫黄化合物(SO, SO₂, etc)について、紫外領域での光吸収励起・解離過程を速度論的・動力学的に解明することを目指している。

平成21年度には、量子化学計算から作成した3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を使って、断熱近似のもとで、SO₂(C¹B₂-X¹A₁)励起過程について存在比の多い³²S¹⁶O₂、³³S¹⁶O₂、³⁴S¹⁶O₂、³⁶S¹⁶O₂、³²S¹⁶O¹⁷O、³²S¹⁶O¹⁸O、³⁴S¹⁶O¹⁸Oを対象として、波束伝搬法により得た光吸収解離断面積における同位体効果を明らかにした。また同様な趣旨から、SOの光励起過程における非断熱近似の効果を調べるため、非断熱近似のポテンシャルエネルギーと非断熱結合定数の計算を行い、波束伝搬法により紫外領域にある励起状態への吸収断面積の予備計算を行った。次に、SO₂のC¹B₂-X¹A₁および(A¹B₁, B¹A₂)-X¹A₁励起における光励起解離過程における非断熱効果を明らかにする目的で、C¹B₂とD¹A₁間およびA¹B₁とB¹A₂間の非断熱結合定数を計算した。これらの結果から、平成22年度には、非断熱近似によるPESおよび非断熱結合定数曲面を精密に決定し、波束伝播法による光励起過程の計算を行い光吸収断面積とその同位体効果における非断熱効果を明らかにする予定である。

研究方法、計算方法

SO₂(C¹B₂-X¹A₁)の光励起過程の計算では、C_s対称性のもと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) で、 $J=0, 1$ について、上記7種の同位体種の光吸収スペクトルを得た。実波束時間発展法を用いて、解離過程の動力学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、同位体種の比較を行った。波束の時間発展を詳細に解析して、断面積には非断熱効果の影響がそれほど大きくはないことを確認している。

SOのポテンシャルエネルギーは、molpro2006.1ライブラリープログラムを使用し、aug-cc-pV6Z基底関数を用いてMCSCF/MRCI法によりエネルギーを求めDavidsonの補正を加えた。続いてDDR法を用いて非断熱結合定数等を決定した。C_{2v}対称性の下で、A₁, B₁, B₂, A₂状態についてそれぞれ7,5,5,7個の状態を考慮し、SOの核間距離110-400 pmで64点の計算を行った。非断熱結合項はC³Π-C³Π, B³Σ⁻-B³Σ⁻ について計算を行った。

2 研究成果

SO₂(C¹B₂-X¹A₁)光励起のスペクトルと同位体効果

波束時間発展の計算グリッドは ($r=0.12-1.6$ nm, $N_r=329$; $R=0-1.6$ nm, $N_R=359$; $\cos\theta=1\rightarrow-1$, $N_\theta=70$) で行った。

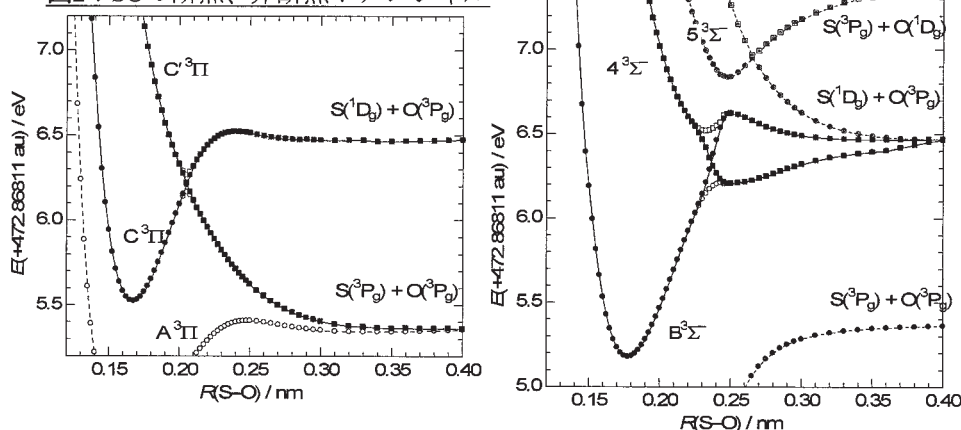
図 1 に ³²S¹⁶O₂ について得られた $J_K=0_0$, 1_0 の理論計算スペクトルと実測スペクトル(Danielache et

al.J.Geophys.Res.**113**, D17314 (2008).)を比較して示す。理論計算は298 Kの初期振動分布を考慮し、実測スペクトルの分解能を考慮したスリット関数で合成している。7種類の同位体について同様の計算を行い、吸収断面積についての同位体による違いを検討した結果、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ の3種類の関係については質量依存割合に従っているが、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ については質量依存割合からずれていることが解り、質量非依存の効果があることが解った。

SOの光励起過程

SOの $\text{C}^3\Pi-\text{C}^3\Pi$ 状態間には $R=0.20$ nm付近に非交差があり、 $\text{B}^3\Sigma^--\text{B}^3\Sigma^-$ 状態間には $R=0.24$ nm付近にあり、これらの状態の断熱近似と等熱近似のポテンシャルを図2に示す。また、断熱近似のポテンシャルを用いて予備的に計算した

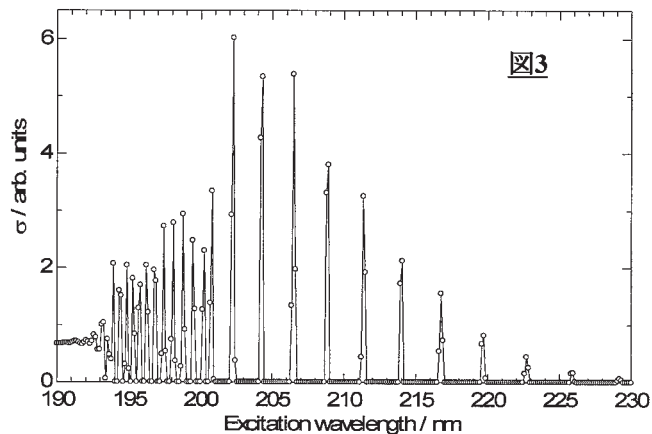
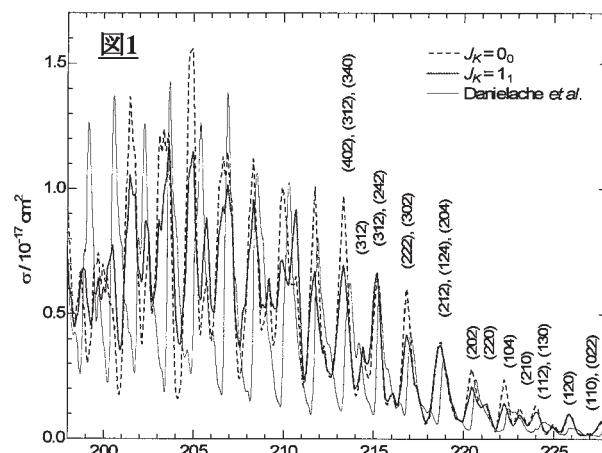
図2: SOの断熱、非断熱ポテンシャル



紫外領域の $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ 光励起スペクトルを図3に示す。スペクトルはB-Xバンドが強いため、ピークはB状態の振動準位で、200 nmから短波長は解離エネルギーに近くほぼ連続状態で、193 nm以下は直接解離になる。

断熱近似で得られた吸収断面積の同位体効果については、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ の3種類の関係については質量依存割合に従っているが、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$ については質量依存割合から明らかにずれていることが解り、質量非依存の効果があることが解った。一方、B状態の等熱近似のポテンシャルを用いると、

$R=0.25$ nm付近にバリアが生じ (図2右側)、200 nm以下のスペクトル形状が変化すると予想される。



3 発表、出版実績または予定

- ★(1) 徳江、南部、第25回化学反応討論会 (2009年6月, 大宮) 1P29. ★(2) 徳江、南部、第3回分子科学討論会 (2009年9月, 名古屋) 3P003. ★(3) 徳江、南部、反応経路探索シンポジウム (2009年9月, 豊田).
- ★(4) 徳江、The 68th Okazaki Conference on "New frontier in quantum chemical dynamics", (2010年2月, 岡崎).
- ★(5) Theoretical studies of absorption cross sections for the $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2-\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ system of sulfur dioxide and isotope effects; I. Tokue and S. Nanbu; *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 024301.
- ★(6) Isotope effects on the absorption cross sections of SO in the ultraviolet region; S. Nanbu, N. Ozawa, I. Tokue, *J. Chem. Phys.* 投稿予定

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○中村栄一, 吉戒直彦, 三浦功太郎, 浅子壮美 (東大院理)

1 研究目的、内容

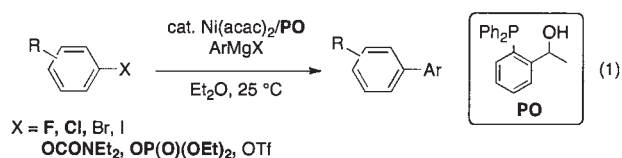
典型金属・遷移金属を問わず、クラスター性有機金属化合物の反応機構は実験的手法のみによっては解明できない点が多い。例えば、有機リチウム・マグネシウム・亜鉛などの求核的有機金属化合物は、一般に複数の会合種の平衡状態にあり、その反応機構は複雑を極める。一方、遷移金属複核錯体は比較的強固な骨格を持つものの、微妙な構造変化が反応性に大きく影響することが示唆されている。以上の背景を踏まえ、本研究では量子化学計算による有機金属会合体の反応経路・反応機構の解明と、それに基づく反応設計を基盤とした精密合成反応の開発を行っている。本年度の研究では、主に(1) ニッケル触媒によるハロゲン化アリールとグリニャール反応剤のクロスカップリング反応の機構に関する理論的および実験的検討(文献1)、(2) マンガン触媒による1,3-ジカルボニル化合物と末端アルキンからのベンゼン環構築反応の開発とその反応機構研究(文献2)、および(3) 有機銅反応剤によるアリール位置換反応の経路、位置および立体選択性に関する理論的研究とそれに基づく不斉銅触媒アリール位置換反応の開発(文献3)を行った。これらのうち、紙面の都合上(1)の成果について以下に報告する。

2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 03 プログラムを用いて行った。計算方法は主として B3LYP 法を用い、適宜 MP2 法での検討も行った。基底関数には遷移金属元素について有効内核ポテンシャルを含む SDD 基底もしくは LANL2DZ 基底、その他の元素について 6-31G(d)またはそれに準ずる基底関数を用いた。

3 研究成果

ニッケルやパラジウム等の遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールと有機典型金属化合物の交差カップリング反応は、極めて強力な炭素骨格構築手法である。近年の触媒の進歩は著しく、一般に不活性な塩化アリールを基質とする反応も、電子豊富かつかさ高いホスフィンやカルベンを配位子に用いることで実現されてきた。一方我々は最近、これとは全く異なる反応設計指針に基づく高効率的不活性ハロゲン化アリールの交差カップリング反応を実現している。すなわち、有機銅リチウムアート試剤とハロゲン化ビニルの置換反応の機構研究(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12264.)に着想を得て、ニッケル触媒によるハロゲン化アリールとグリニャール試薬の交差カップリング反応を劇的に加速するPO配位子を開発した(式1)。本研究では、この高触媒活性の要因を明らかにすべく、想定されるニッケル・マグネシウム複核金属錯体によるハロゲン化アリールの活性化機構に焦点を当てて検討した。



密度汎関数計算, および $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 速度論的同位体効果の測定を行った結果, リン二座配位子を用いた従来のニッケル触媒反応では, まずニッケルが芳香環へ位置選択性なく配位し, 続いて炭素-ハロゲン結合に挿入する三中心型遷移状態を経た酸化的付加を起こすのに対して (図 1 a), ニッケル-**PO**触媒反応では, ニッケル

の芳香環への求核攻撃とマグネシウムによるpush-pull型のハロゲンの活性化が同時に起こるため, 中間体を伴わずに炭素-ハロゲン結合が直接切断されることが示唆された (図 1 b)。

我々の開発したニッケル-**PO**触媒は, 従来のニッケル触媒では困難なアリールホスフェートおよびカルバメートなどのフェノール誘導体とグリニャール反応剤の交差カップリング反応においても非常に高い触媒活性を示す。先に述べたハロゲン化アリールと同様に, ニッケルとマグネシウムがそれぞれ求核中心, ルイス酸中心として協働的に作用することがこれらの極性結合切断の鍵となっている。ニッケル-**PO**触媒でもアリールエーテルへの活性は低く, これは, $\text{P}=\text{O}$ や $\text{C}=\text{O}$ に比べてルイス塩基性の低いメトキシ基の酸素がルイス酸性であるマグネシウムと強い相互作用を持っていないためである (図 2 a)。一方, 従来のニッケル触媒はアリールホスフェート, カルバメート, エーテルに対しいずれも不活性である。これは, 酸化的付加においてルイス塩基性の高い $\text{P}=\text{O}$ や $\text{C}=\text{O}$ が関与せず, 同じような三中心型遷移状態を経由するためだと考えられる (図 2 b)。

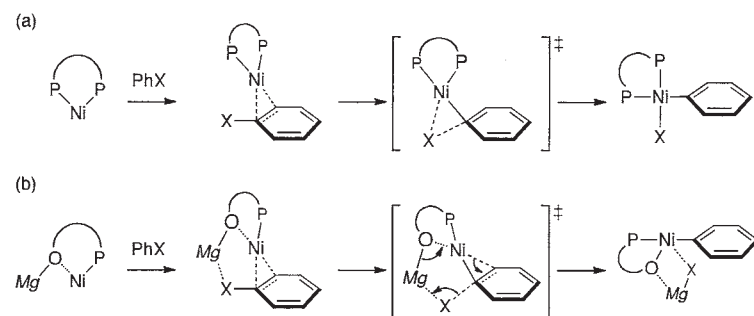


図 1. (a)ニッケル-リン二座配位子錯体および(b)ニッケル-**PO** 錯体による Ph-X 結合活性化機構。

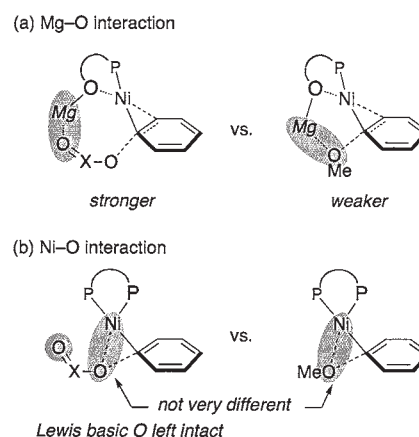


図 2.

4 発表、出版実績または予定

- [1]★ N. Yoshikai, H. Matsuda, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9590–9599.
- [2]★ N. Yoshikai, S.-L. Zhang, K.-i. Yamagata, H. Tsuji, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4099–4109.
- [3]★ N. Yoshikai, K. Miura, E. Nakamura, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1014–1018.
- [4] N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, E. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2925–2928.
- [5] X. Zhu, C. Mitsui, H. Tsuji, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596–13597.
- [6] H. Tsuji, I. Tanaka, K. Endo, K. Yamagata, M. Nakamura, and E. Nakamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1845–1847.
- [7] L. Ilies, H. Tsuji, and E. Nakamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3966–3968.
- [8] H. Tsuji, Y. Yokoi, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, and E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 655–657.
- [9] T. Fujimoto, K. Endo, M. Nakamura, and E. Nakamura, *Org. Synth.* **2009**, *86*, 325–332.
- [10] N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, E. Nakamura, *Synlett* **2010**, 313–316.
- [11] N. Yoshikai, A. Mieczkowski, A. Matsumoto, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5568–5569.

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

○高橋修、田林清彦、山崎勝義、渡辺信嗣、渡辺新治、泉真里、折見健一、河野七瀬、
丁田允（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) 水、アンモニア表面の内殻励起後の反応
- (2) Si K-edge における SiF_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の軟 X 線光化学過程に対する理論的研究

2. 研究方法・研究成果

- (1) 水、アンモニア表面の内殻励起後の反応

軟 X 線領域における内殻励起反応を調べる上で、光吸収は最初にかかる過程であり、吸収の起こり方で内殻励起状態がどのような性質を持つか、またどのような反応性があるかを強く反映している。本研究では氷および凝縮アンモニアについて、表面及びバルクの内殻励起状態の性質の情報を得るべく、結晶構造をもとに表面・バルクそれぞれのモデルクラスタを作成し、密度汎関数法を用いて理論スペクトルを作成した。また、脱離イオンの運動エネルギー分布や、今回の研究対象である水分子及びアンモニア分子では分子変形が起こりやすいことから内殻励起後の動力学計算も合わせて行った。計算は DFT 計算プログラム StoBe/DeMon を使用した。

例としてアンモニア表面系での吸収スペクトル(XAS)を図 1 に示す。氷、アンモニアの表面系、バルク系いずれの場合でも、第一ピーク(単分子の $\text{O}(1s) \rightarrow 4a_1$ または $\text{N}(1s) \rightarrow 4a_1$ に相当する)の位置はクラスタサイズを大きくするにつれて低エネルギー側に移動し、概ね 20 分子程度のクラスタで収束する。このときピーク位置のエネルギー大小関係は、氷、アンモニアのどちらについてもバルク系の方が大きくなり、実験スペクトルと同様の結果が得られた。

次に内殻正孔動力学計算を行った。アンモニア表面系における NH 間距離の時間変化を図 2 に示す。アンモニア表面系において、系のサイズを大きくしても NH 間距離の変化に大きな違いはみられなかった。これは内殻励起後のエネルギー緩和過程が励起された原子の近傍で起こり、周囲の分子の影響を大きく受けなかったことによるものだと考えられる。

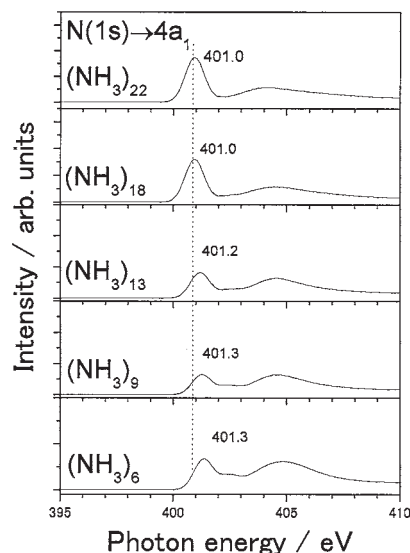


図 1 アンモニア表面系の XAS

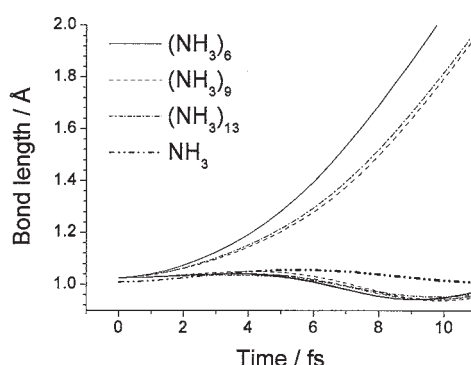


図 2 アンモニア表面系での NH 結合距離の変化

(2) Si K-edge における SiF_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の軟 X 線光化学過程に対する理論的研究

放射光施設の充実により、第 3 周期元素を含む分子の K 端内殻励起後の光化学過程が研究対象となってきた。このエネルギー領域の光化学的情報はいまだ乏しく、基礎データの蓄積が必要である。今回 T_d 点群に属する対称性の高い SiF_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の K 端 XAS に対する理論計算を行った。

初期構造は MP2/cc-pVTZ レベルを用いて構造最適化および振動数計算を行った。さらに広く構造サンプリングを行うため分子動力学計算(MD)を行った。ゼロ点エネルギーを与え時間幅 0.5fs, トータル 5ps 時間発展させた。得られた構造から 400 点をサンプリングし、XAS 計算を行った。個々のスペクトルを振動基底状態の波動関数により得られる比率を重みとして和スペクトルを算出した。

図 3 に SiF_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の K 端 XAS を示す。平衡構造の計算によりそれぞれのピークが帰属した。これらの分子は T_d 対称性を有し a_1 軌道への遷移は対称禁制であるが、実験では SiF_4 において 1846.5eV に振電相互作用による小さなピークが観測されている。一方、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ における同様のピークは t_2 軌道との分裂幅は小さく大きなピークに埋もれてしまっている。我々は MD 軌跡計算による対称性をくずした構造をサンプルすることで理論的に SiF_4 の実験スペクトルを再現することができた。また励起状態の分裂幅は励起先軌道の $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ に反映されることが期待される。励起先軌道の $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ は、 $6a_1, 7t_2$ 軌道に対して SiF_4 は 3.56, 3.72 Å とかなりコンパクトであるのに対し、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ は 7.13, 7.42 Å であり、Si 原子の 4s, 4p 軌道と同程度 (6.32, 8.37 Å) であった。

3. 発表・出版実績または予定

★O. Takahashi et al, *Carbohydrate Res.*, **344**(10), 1225-1229 (2009).: S. Nagaoka, O. Takahashi et al, *J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **175**, 14-20 (2009).: Y. Horikawa, O. Takahashi et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8676-8679 (2009).: C. Huang, O. Takahashi et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **106**(36), 15214-15218 (2009).: I. H. Suzuki, O. Takahashi et al, *J. Chem. Phys.*, **131**(16), 164309-8 (2009).: Y. Tamenori, O. Takahashi et al, *J. Chem. Phys.*, **131**(17), 174311-9 (2009).: ★O. Takahashi et al, *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **42**(24), 245102-6 (2009).

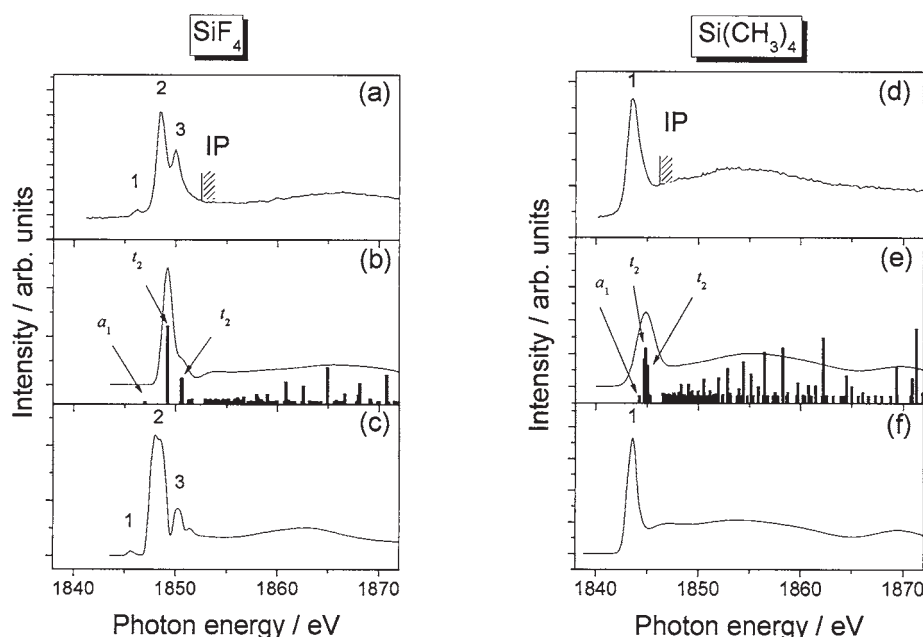


図 3 SiF_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ K-edge の XAS. (a)(d) 実験スペクトル、(b)(e) 平衡構造の XAS、(c)(f) 動力学効果を含んだ XAS

化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical Study on the Quantum Dynamics of Chemical Reactions

- 山下晃一、牛山浩、中村恒夫、神坂英幸、三嶋謙二、石井啓策、村岡梓、城野亮太、Sergei Manzhos、Giacomo Giorgi、鈴木康光、大戸達彦、末永貴洋、二階堂文也、須藤翔太郎、伊藤由佳、小川敬也（東大院工）

1 研究目的・内容

1.1 水酸化ルテニウム触媒反応の第一原理計算（二階堂，牛山，山下）

金属酸化物に担持された水酸化ルテニウム触媒($\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{support}$, $\text{support} = \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$)は種々のアルコールを酸化できる。触媒反応の律速段階は β -ヒドリド脱離(step2)であり，反応の活性点は Ru^{3+} が 6 つの O 原子に囲まれた $\text{Ru}(\text{OH})_x$ 単核種であると実験的に推定されている。その反応機構を理論的に検証した。

1.2 TiO_2 系に含まれるドーパント・酸素欠陥複合構造の第一原理計算（神坂，山下）

ニオブ原子 (Nb) をドーピングしたアナターゼ型酸化チタンは，安全かつ低コストな透明電極材料として期待されている。しかしよく似た性質をもつタングステン原子(W)をドーピングした場合はキャリア活性が低く，高伝導性が発現しない。本研究では，このドーパント原子による差異を第一原理計算で調べた。

1.3 2つの分子の回転状態を用いた量子ゲートレーザーパルスの生成（三嶋，山下）

最適制御理論に基づいた数値計算によって，2つの分子の回転状態を qubit と見立てた量子ゲートレーザーパルスの生成と，Deutsch-Jozsa アルゴリズムへの適用を行った。また，従来の最適制御理論を，2つ以上のレーザーパルスを最適化するための理論に拡張した。

1.4 金属表面での電荷密度波(Charge Density Wave, CDW)の第一原理計算（大戸，中村，山下）

金属表面の CDW は秩序-不秩序転移を伴い（強結合），低次元導体の CDW（弱結合）とは異なり，転移温度や CDW 基底状態の周期の算定が困難である。 $\text{W}(001)$ の CDW とは異なり弱・強結合の性質を併せ持つと示唆されている $\text{In}/\text{Cu}(001)$ の CDW 基底状態を第一原理計算で求め，微視的な転移機構を調べた。

2 研究方法・計算方法

2.1 水酸化ルテニウム触媒反応の第一原理計算（二階堂，牛山，山下）

$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{support}$ 触媒を $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$ とモデル化した。反応基質にはベンジルアルコールとそのパラ置換体，2-ブタノール，3-ブテン-2-オールを用いた。計算手法は B3LYP，基底関数は Ru は LanL2TZf，それ以外は 6-311G(d, 2p)とした。計算には Gaussian 03 を使用した。

2.2 TiO_2 系に含まれるドーパント・酸素欠陥複合構造の第一原理計算（神坂，山下）

W 原子および酸素欠陥(Vo)を複数個導入した 8 倍セル ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$)の性質を調べた。伝導機構において，酸素欠陥が重要な役割を果たしていることは，過去の実験および理論から明らかになっている。計算には VASP を用いた。本ソフトは分子研センターに準備されていないが，当研究室でライセンスを所有しており，分子研センターの計算機 (PRIMEQUEST)で動作している。

2.3 2つの分子の回転状態を用いた量子ゲートレーザーパルスの生成（三嶋，山下）

2つの分子の回転状態と，分子間の dipole-dipole 相互作用を取り入れた time-dependent Schrodinger 方程式を導出し，最適制御理論アルゴリズムを組み合わせ，Runge-Kutta 法によって方程式を時間発展させた。

2.4 金属表面における電荷密度波の第一原理計算 (大戸, 中村, 山下)

In, Pb, Bi/Cu(001)系の高温 (高対称) 相を計算し, 吸着物と基盤のいずれが転移を誘起するか調べた. また, In/Cu(001)と W(001)の表面フォノンを計算し, CDW 転移の”promoting mode”に従ったバンドから格子振動に応答する電子状態と, その間の相互作用を調べた. 計算には VASP と SIESTA を用いた.

3 研究成果

3.1 水酸化ルテニウム触媒反応の第一原理計算 (二階堂, 牛山, 山下)

ベンジルアルコールとそのパラ置換体の β ヒドリド脱離にて, 活性化エネルギーが実験の反応速度と良く直線関係を示し, 本モデルの妥当性を示した. Ru-H 種の再酸化過程では, アルコールもしくは水が Ru-H 種に配位し電子を供与し, Ru-H 結合を弱め酸素挿入の活性化エネルギーを下げていと結論した.

3.2 TiO₂系に含まれるドーパント・酸素欠陥複合構造の第一原理計算 (神坂, 山下)

Nb 原子と W 原子では, 酸素欠陥 (Vo) との相互作用に違いが見られた. W 原子では, Vo との間に引力的相互作用が認められた. 特に W-Vo-W 構造では, 二つの W 原子が三重結合を形成し, これが電子捕捉サイトとして働くことが解り, TWO 系でキャリア活性が低いのは W と Vo の複合構造形成にあると解った.

3.3 2つの分子の回転状態を用いた量子ゲートレーザーパルス生成 (三嶋, 山下)

分子には, 分子間 dipole-dipole 相互作用の強い NaCl 分子と NaBr 分子を用いた. qubit には, 各々の分子の回転基底状態($J=0$)と第一励起状態($J=1$)を採用した. 結果 2つの分子として NaBr 分子を用い, 各々の分子に別々のレーザーパルスを照射する時に, 最も Deutsch-Jozsa アルゴリズムの効率が高いことが解った.

3.4 金属表面における電荷密度波の第一原理計算 (大戸, 中村, 山下)

In/Cu(001)と Pb/Cu(001)は同様の転移機構だと示した. 高対称構造から CDW 基底状態への転移と電子格子相互作用の同時評価のため Jahn-Teller 描像での解析手法を考案し, W(001)で有効性を示した. In/Cu(001)では表面状態の縮退を解くフォノンが今回の計算では認められず, この転移には動的 Jahn-Teller (非断熱) 効果に関わっており, その性質は CDW の波束長と関係があることを論じた.

4 発表、出版実績または予定

4.1 出版

★K. Mishima and K. Yamashita, *Chem. Phys.*, **361**, 106 (2009); □K. Mishima and K. Yamashita, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 1827 (2009); ★K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, **130**, 034108(2009). ★K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, **131**, 14109 (2009); □H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, **131**, 034702 (2009); ★神坂英幸, 山下晃一, 表面科学, Vol. 31, No. 7, 掲載決定 (2010 年 7 月 10 日発行); □T. Ohto, A. Nojima, H. Nakamura and K. Yamashita, *Phys. Rev. B* (submitted); ★H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* (submitted); ★F. Nikaidou, H. Ushiyama, K. Yamaguchi, K. Yamashita, and N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C* (submitted); T. Shimazaki and K. Yamashita, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 1834(2009); T. Koitaya, H. Nakamura, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7236(2009); S. Manzhos, K. Yamashita, and T. Carrington Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **474**, 217(2009); G. Giorgi, L. R. L. Fonseca, A. Korkin, and K. Yamashita, *Phys. Rev. B*, **79**, 235308(2009); S. Manzhos, K. Yamashita, and T. Carrington Jr., *Comp. Phys. Comm.*, **180**, 2002 (2009); J. C. C.-Palacio, K. Ishii, J. R.-Soneira, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **131**, 044506 (2009).

4.2 発表 (一部)

★H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, and K. Yamashita, APS March Meeting 2010; ★T. Ohto, H. Nakamura, and K. Yamashita, APS March Meeting 2010; ★K. Mishima and K. Yamashita, APS March Meeting 2010;

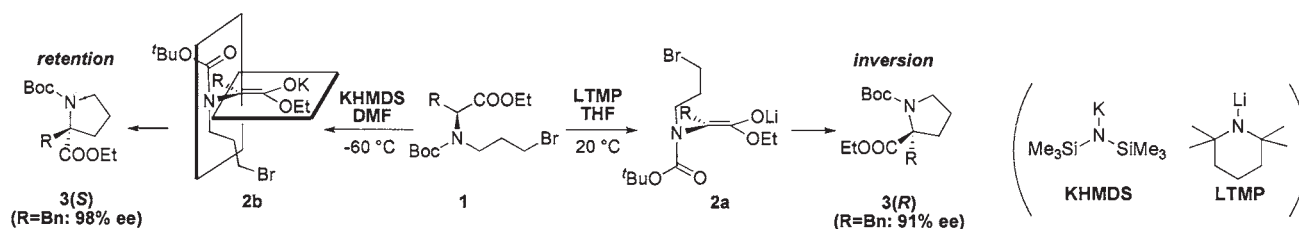
分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測

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

○大和田智彦、尾谷優子、細谷昌弘、樺澤洋治、高本幹大、谷紀彦、唐木文霞、黒内寛明
(東京大学大学院薬学系研究科)

1 研究目的, 内容

従来、光学活性なアミノ酸誘導体の α 位水素を引き抜いて得られるエノラートはアキラルであり、 C_α 位のアルキル化生成物はラセミ体になると考えられていたが、アミノ酸誘導体から生成するエノラートの不斉記憶型の立体選択的環化（分子内アルキル化）反応が報告された¹ (Scheme 1)。本反応では、基質 **1** に対し、塩基としてリチウムアミド塩基である Lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (LTMP) を用いてテトラヒドロフラン (THF) 中で反応させると立体反転の環化生成物 (**3(R)**) が生じるが、カリウムアミド塩基である potassium hexamethyldisilazide (KHMDs) を用いて ジメチルホルムアミド (DMF) 中で反応を行うと立体保持の環化生成物 (**3(S)**) が生じる。² 水素引き抜きにより生成する **2b** 様の軸不斉エノラートが実験的に観測されており、ラセミ化障壁は $\Delta G^\ddagger_{-78^\circ\text{C}} \approx 16.0$ kcal/mol と推定され高いことから、³ 生成物の立体化学は軸不斉エノラートの生成段階で決定されと考えられる。そこで本研究では、この立体選択性の発現機構を DFT 計算により考察したので以下報告する。



Scheme 1. エノラートの不斉記憶型環化反応とその立体選択性

2 研究方法, 計算方法

全ての分子軌道計算はプログラム Gaussian 03 プログラムを用い、B3LYP/6-31G* レベルで行った。基質アミノ酸誘導体のモデル化合物として **4** (Figure 1) を用い、基質の窒素上の置換基の向きやエステル E, Z 体について、立体保持または立体反転の生成物につながる軸不斉エノラートを与える複数のコンホマーを考慮した。水素引き抜き反応の遷移状態構造を決定し、次に固有反応座標 (IRC) 計算によりそれぞれのを求めた。塩基として LTMP を用いる反応では、リチウムアミド塩基の結晶および溶液構造に関する実験結果を参考に LTMP が単量体で反応する経路と開環二量体 (Open dimer) として反応する経路の2種類を探索した。また、塩基として KHMDs を用いる場合は単量体の反応経路のみを考察した。溶媒分子としてそれぞれリチウム上に1分子のジメチルエーテルを、カリウム上に2分子の DMF を配位させた。さらに溶媒効果を取り入れるためにそれぞれの溶媒において SCRF (PCM) の一点計算によるエネルギー評価も行った。

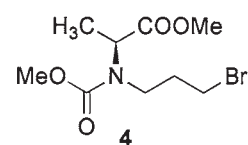


Figure 1. モデル基質

3 研究成果

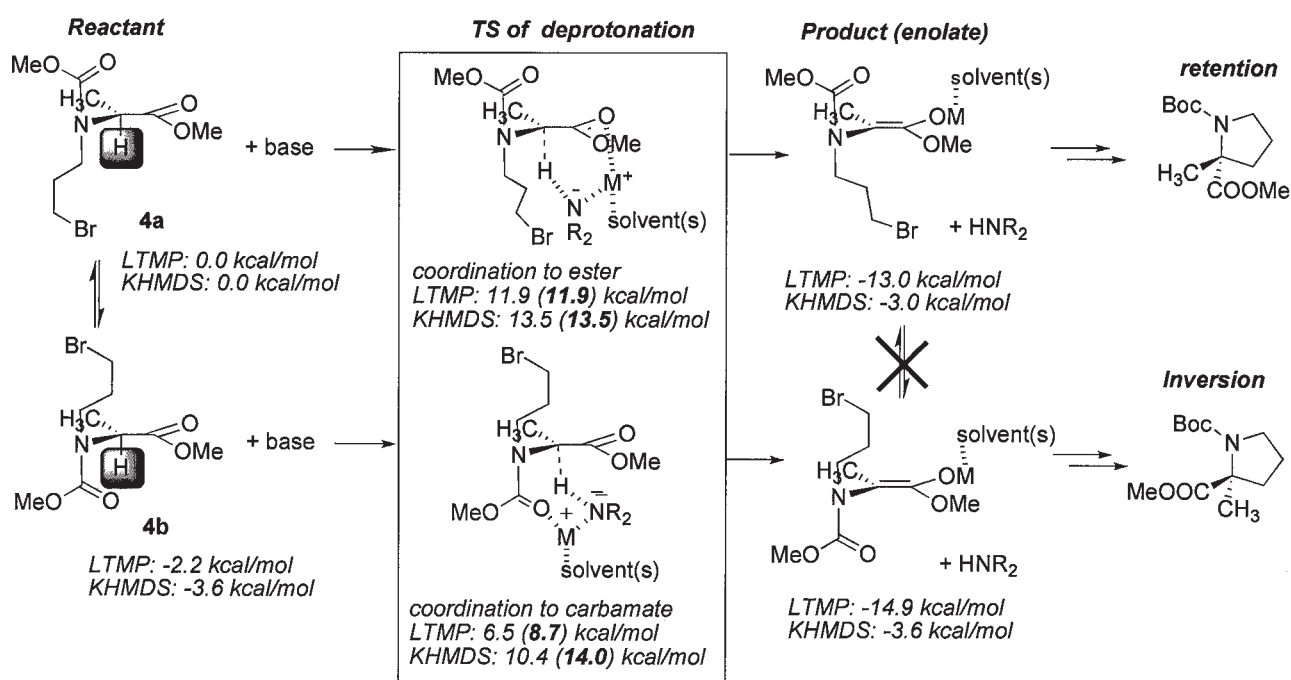


Figure 2. 水素引き抜きの反応経路の計算結果。括弧内太字は活性化エネルギーを示す。

(1) LTMP を塩基に用いた場合

単量体経路では、立体反転の生成物を与える経路の活性化エネルギーは 8.7 (PCM: 9.0) kcal/mol であり、立体保持の生成物を与える経路のそれ (11.9 (PCM: 11.9) kcal/mol) よりも低く、実験結果と一致した。立体反転の経路の活性化エネルギーの低下は、リチウムイオンが（エステル基ではなく）カーバメート基のカルボニル酸素に配位しつつ水素を引き抜く遷移構造が安定化されることによることが分かった。また、開環二量体による経路も同様の結果を与えた。

(2) KHMDS を塩基に用いた場合

LTMP の場合とは逆に、立体反転の生成物を与える経路の活性化エネルギー (14.0 (PCM: 13.5) kcal/mol) よりも立体保持の生成物を与える経路の活性化エネルギー (13.5 (PCM: 12.2) kcal/mol) の方が低く、実験結果を支持した。これは、KHMDS においては DMF の配位効果が大きいため、LTMP で見られたようなカーバメート配位による安定化作用が減少し、塩基の立体反発の効果が大きく出て来たことによると考えられる。

4 参考文献

[1] Kawabata, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13012. [2] *ibid*, **2006**, *128*, 15394. [3] *ibid*, **2008**, *128*, 4153.

5 発表, 出版実績または予定

尾谷, 川端, 大和田, 第 20 回基礎有機化学討論会 (2009 年 9 月、群馬) A10。

ミオグロビンの配位子光解離反応の解析

Analysis of the ligand migration in myoglobin

○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）

1 研究目的、内容

ミオグロビンのフラッシュフォトリシスによる一酸化炭素の解離と分子内での運動は、タンパク質科学における重要な問題のひとつである。これまでに数々の実験と理論による研究がおこなわれてきたが、ミオグロビンのリガンド移動の実験的解析において、X線回折の空間分解能を維持しつつリガンドの運動を活発にするのは両立するのが困難な問題であった。この難問に対して、富田・足立・腰原らの新手法（低温下で結晶にパルス光を照射する方法）による突破口が開かれた（発表業績3）。時間分解X線結晶解析により、リガンド移動に伴って空洞周辺のアミノ酸残基の構造が変化し、空洞が膨張し、ミオグロビン分子が **Breathing motion** を起こしている様子が高分解能で明らかになった。さらに、分子動力学シミュレーションと時間分解X線結晶解析の実験データを組み合わせ、リガンド・タンパク質の相互作用の動的な変化を調べた。

2 研究方法、計算方法

分子動力学シミュレーションプログラム GROMACS-3.3.3 を用い、温度 140K, 圧力 1atm の条件下でミオグロビンのシミュレーションを実行した。力場関数には GROMACS96 G53a6 を用いた。タンパク質分子は水分子で水和させ、全 20,600 原子の系を用いた。時間刻みを 1 fs にとり、平衡化に 27 ns, プロダクションランに 90 ns のシミュレーションをそれぞれ実行した。

ミオグロビン分子内部に 3 次元格子を生成し、各グリッド点においてリガンドとタンパク質の間の相互作用に関する平均力ポテンシャル(PMF)を求めた。Klaus Schulten らが開発した **implicit ligand sampling** という手法を用いて、光照射前と後における PMF の差を計算し、PMF の差マップを描画することで、ミオグロビンのリガンド移動経路を解析した。

3 研究成果

Xe1 について、空洞の内部およびその周辺を中心に PMF の差マップを解析した。その結果、空洞内から分子の外部へ向けて、リガンドが外へ出ていく経路が開けていることが示された。経路に沿って、空洞の中央から分子外部に向かって PMF をプロットすると、中央から 3 Å 以遠では、約 5kJ/mol 程度の PMF の減少が見出された。また、Xe2 においても同様の解析の結果、空洞の膨張を見出すことができた。（投稿準備中）

4 発表、出版実績または予定

1. T. Yamato, Intramolecular communication chart of proteins: Computational analysis of energy transfer pathways, Thermal transport at the nanoscale, Telluride Science Research Center Workshop, Telluride, CO, USA, Jun. 21-25, 2010.
2. T. Yamato, Intramolecular communication chart of human beta-2 adrenergic receptor: A computational study (Host: Prof. Spudich, Center for Membrane Biology, Univ. of Texas, Houston, TX, USA), Jan. 20, 2010. (invited talk)
3. T. Yamato, Energy, electron, proton transfer and ligand migration in proteins. (Host: Prof. Leitner, Univ. Nevada, Chemistry Department) Reno, NV, USA., Nov. 6, 2009. (invited talk)
4. A. Tomita, T. Sato, K. Ichianagi, S. Nozawa, H. Ichikawa, M. Chollet, F. Kawai, S-Y. Park, T. Tsuduki, T. Yamato, S. Koshihara, and S. 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. (peer review)
5. ★ 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 (peer review)
6. T. Yamato, H. Nishioka, K. Yura, Identification of functional residues of DNA photolyase by biophysical computation and bioinformatics, *Seibutsu Butsuri* 49(4), 196-197, 2009. (invited contribution)
7. ★ T. Yamato, Proteins at work: Computational biopolymer science of energy, electron, proton transfer and ligand migration. *Kobunshi Ronbunshu* (Japanese Journal of Polymer Science and Technology) Special Edition, in press. (invited contribution)
8. A. Tomita, T. Sato, K. Ichianagi, S. Nozawa, H. Ichikawa, M. Chollet, F. Kawai, S-Y Park, T. Tsuduki, T. Yamato, S. Koshihara, and S. Adachi Visualizing breathing motion of internal cavities in concert with ligand migration in myoglobin. *PF activity report, Highlights* FY2008 (copyright 2009 High Energy Accelerator Research Organization (KEK)) pp. 62-63.
9. “Energy flow pathways in photoreceptor proteins”, T. Yamato, in *Protein. Energy, Heat, Signal Flow*, Eds. D. Leitner, and J. Straub, Taylor and Francis/CRC Press, (2009) pp. 129-147. (book chapter)

ナノチューブ・フラーレン・ナノカーボン系の

分子物性と固体物性の総合研究

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

○斎藤 晋、是常 隆、山上 雄一郎、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。また、周期表で炭素の両隣にあるホウ素（B）と窒素（N）も、窒化ホウ素として炭素と同様の sp^2 および sp^3 ネットワークを構成することができるため、B、C、および N による化合物も、ナノカーボンを基本とした新たなバリエーションとして、今後、益々注目される物質系である。本プロジェクトでは、これらナノチューブ・フラーレン、さらには新ネットワークナノカーボン系およびその化合物系を、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を進めることにより、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仕事関数の構造依存性解明
- (2) 実験的に合成される試料をモデル化した、混晶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) 新 sp^3 構造ナノカーボン系の格子振動および構造安定性と電子状態解明

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がある場合でも、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。ただし、各種ナノカーボン固体相の安定性を議論する場合、化学結合のみならず、 sp^2 シート間に働く面間相互作用の距離依存性も、十分な精度を保って記述することが求められる。当研究室では、このような要請を満たす、炭素系に対する新たなタイトバインディングハミルトニアンを構築し、研究展開を進めている。

3. 研究成果

○ カーボンナノチューブの仕事関数の構造依存性解明

カーボンナノチューブは、直径と螺旋度に依存して、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、基礎物性および半導体ナノデバイス応用の観点から大きな注目を集めてきた。その基本的な電子構造特性は、実験的にもSTM/STS測定により実証されている。近年、光物性に関しては、個別チューブからの発光などが観測されているため、かなりの実験結果が得られ、その理解が進みつつある。しかし、各ナノチューブの電子構造、特に、ナノデバイス応用の基本となる、個々のナノチューブのバンドギャップ付近の状態密度や仕事関数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。今年度、いくつかのジグザグナノチューブ、アームチェアナノチューブ、さらにはカイラルナノチューブ系に関して、第一原理電子構造研究による構造最適化と電子物性解明に成功した。その結果、図1に示すように、仕事関数はナノチューブの幾何構造に依存して、大きく変化することが判明した。

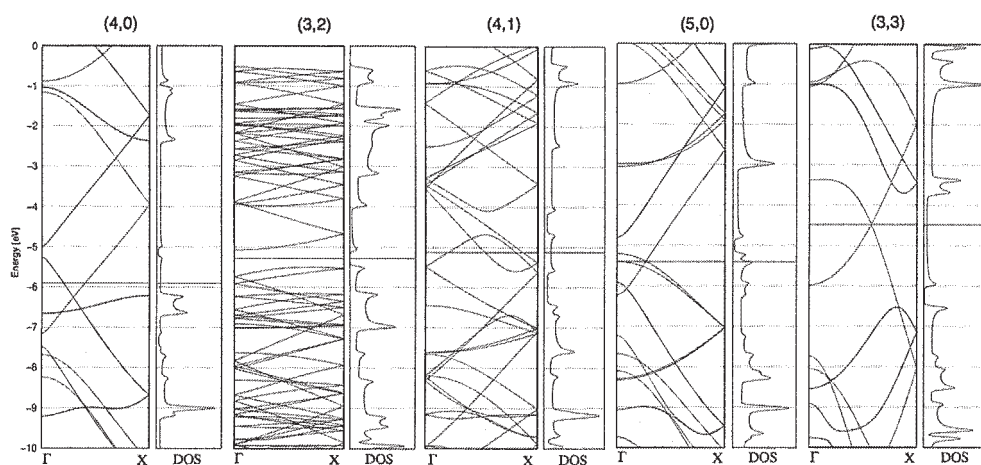


図1 5種類のカーボンナノチューブの電子構造。各図においてフェルミ準位が水平線で示されており、その深さが仕事関数を表している。

○ 混晶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、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、その展開がなされており、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つつある。前年度に引き続き、実験的に得られつつあるこれらナノチューブ試料をモデル化した系の圧力誘起構造相転移研究を展開した。

実験的に得られる試料は、通常、混晶系と期待されることから、2種のアームチェアナノチューブの混晶((6,6)と(7,7)ナノチューブ系)、アームチェアナノチューブとカイラルナノチューブの混晶((6,6)と(7,4)ナノチューブ系)を圧力誘起構造相転移研究の対象とした。その結果、アームチェアナノチューブ同士の混晶系では、一種のアームチェアからなる単結晶の場合と同様に、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。しかし、同じ系でも高圧下では、元来のナノチューブ軸方向に異方性を残した sp^3 アモルファスカーボンとなることが判明した。他方、(6,6)と(7,4)ナノチューブ系では、その様な異方性の無い sp^3 アモルファスカーボンとなることが判明した。

○ 新 sp^3 構造ナノカーボン系の格子振動および構造安定性と電子状態解明

以前、(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た、新 sp^3 構造ナノカーボン固体相である体心正方晶炭素固体(bct C_4)について、圧力下での構造安定性を、原子の変位を摂動として扱う摂動密度汎関数法を用いて解明した。さらに、GW法を用いてエネルギーギャップ付近の電子構造を定量的に解明した。(図2)。

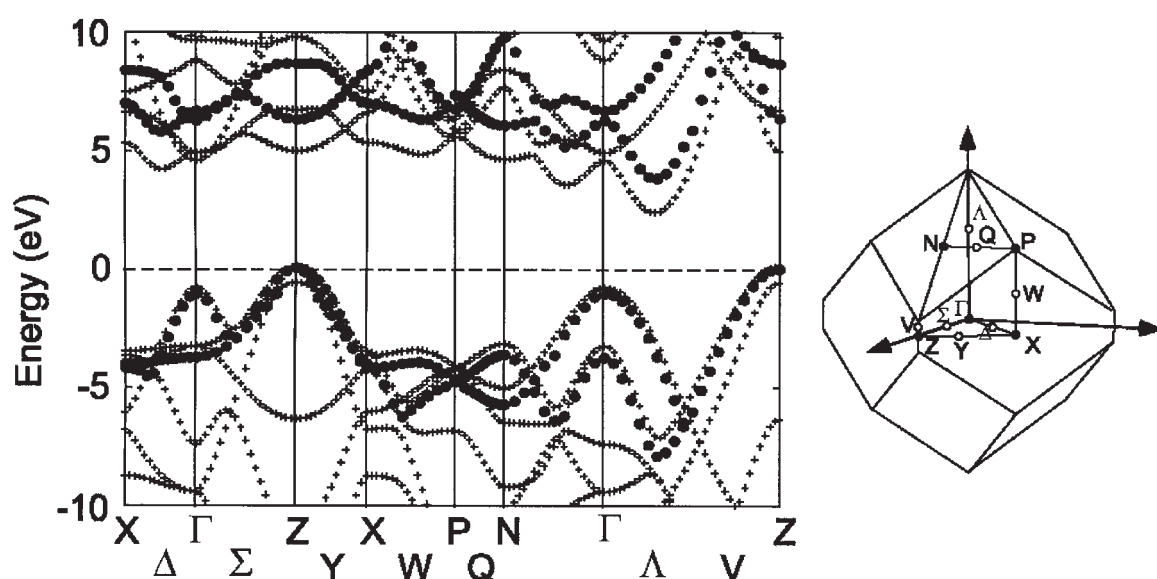


図2 bct C_4 の電子構造 (K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, S. Saito, and T. Miyake, Phys. Rev. Lett. **104**, 125504 (2010)より)。●がGW法、+が密度汎関数法による結果を示している。間接遷移型の半導体となっていることが分かる。バンドギャップは通常の立方晶ダイヤモンドよりも狭くなっている。

4. 発表・出版

国際会議招待講演：

- 1 ★ 斎藤 CECAM/Psi-k Workshop on Computational Studies of Defects in Nanoscale Carbon Materials (Lausanne, 2009 年 5 月)
- 2 ★ 斎藤 Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (Matsushima, 2009 年 6 月)
- 3 ★ 斎藤 International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (Yokohama, 2009 年 6 月)
- 4 ★ 斎藤 CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems (Kyoto, 2009 年 7 月)
- 5 ★ 斎藤 6th Koreta-Japan Symposium on Carbon Nanotube (Ginowan, 2009 年 10 月)

国際会議発表：

- 1 ★ 櫻井、斎藤、 2 ★ 加藤、斎藤、 3 ★ 山上、斎藤、 4 ★ 是常、斎藤
International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (Matsushima, 2009 年 6 月)
- 5 ★ 櫻井、斎藤、 6 ★ 加藤、斎藤
2009 Materials Research Society Fall Meeting (Boston, November 30-December 4, 2009)
- 7 ★ 斎藤、梅本、R. M. Wentzcovitch、American Geophysical Union Fall Meeting (San Francisco, 2009 年 12 月)
- 8 ★ 三宅、梅本、R. M. Wentzcovitch、斎藤、 9 ★ 是常、斎藤
American Physical Society March Meeting (Portland, 2009 年 3 月)

国内会議発表：

- 1 ★ 加藤、斎藤、 2 ★ 平分、田中、加藤、斎藤、中嶋、 3 ★ 是常、斎藤、 4 ★ 藤本、斎藤
第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2009 年 9 月、つくば市)
- 5 ★ 是常、斎藤、 6 ★ 加藤、斎藤、 7 ★ 櫻井、斎藤、 8 ★ 藤本、斎藤
第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2010 年 3 月、名古屋市)
- 9 ★ 斎藤、梅本、 10 ★ 加藤、斎藤、 11 ★ 是常、斎藤、 12 ★ 山上、斎藤、
13 ★ 櫻井、斎藤、 14 ★ 藤本、斎藤 日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月、熊本)
- 15 ★ 斎藤、 16 ★ 加藤、斎藤、 17 ★ 櫻井、斎藤、 18 ★ 酒井、是常、斎藤、 19 ★ 藤本、斎藤
日本物理学会第 65 回年会 (2009 年 3 月、岡山市)
- 20 ★ 斎藤、山上、櫻井、是常 第 23 回ダイヤモンドシンポジウム (2009 年 11 月、習志野市)

論文：

- 1 ★ 山上、斎藤 Physical Review B **79**, 045425 (2009)
- 2 ★ 田中、加藤、斎藤ほか Angewandte Chemie **121**, 7791 (2009)
- 3 ★ 櫻井、斎藤、Materials Research Society Symposium Proceedings **1024**, 1204-K05-24 (2010)
- 4 ★ 加藤、斎藤、Materials Research Society Symposium Proceedings **1024**, 1204-K18-02 (2010)
- 5 ★ 櫻井、斎藤、Japanese Journal of Applied Physics **49**, 02BB05 (2010)
- 6 ★ 梅本、Wentzcovitch、斎藤、三宅、Physical Review Letters **104**, 125504 (2010)

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

Theoretical Study on Molecular Properties and Chemical Reactions of Complex Molecules, especially Aromatic and Biological molecules

○石田 俊正、Wilfred C. Chung (京都大福井センター)、相原 惇一 (静岡大理)

1 研究目的、内容

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・化学反応を理論的に研究する。

1. 複雑分子、とくに生体分子の性質、とくに動力学的な性質を量子化学的手法と反応動力学手法を組み合わせることにより明らかにする。フォトクロミズム系など、励起状態の関係する反応を非断熱遷移の理論を用いて取り扱う。

2. 芳香族分子の性質・反応をグラフ理論、量子化学計算などをもとに明らかにする。

3. 複雑分子の動力学の解明に向けて、量子化学的手法と反応動力学的手法を組み合わせ、ポテンシャル面を生成しながら、断面積などを求めていく手法を開発する。

2 研究方法、計算方法

(1) 光励起のかかわる 9-cis レチナール系について、Zhu-Nakamura 公式による非断熱遷移を含めた ab initio 動力学計算を行い、トラジェクトリを解析した。本年度は、Schiff 塩基 9-cis レチナールを対象とした。量子化学計算レベルは CASSCF(6,6)/6-31G であり、Molpro2006.1 を用いた。動力学計算とトラジェクトリの解析のプログラムは自作である。

(2) 多環式芳香族炭化水素 (PAH) の安定性、磁性、反応性などを調べてきたが、今年度はポリアセンの中性分子および二価イオンについて結合共鳴エネルギー (BRE) と芳香族調和振動子モデル (HOMA) を用いて調べた。量子化学計算は Gaussian03 を用い、そのほかは自作のプログラムを用いた。

3 研究成果

今回は(1)について述べる。ロドプシンでは、11-cis レチナールが発色団であるが、その発色団を 9-cis レチナールに置き換えたのが、イソロドプシンである。イソロドプシンはロドプシンに比べ、反応時間が遅く、量子収率が低いことが知られている。その原因を探るため、9-cis レチナールの計算を行った。図 1 に示したように、励起状態に極小 (S_1 min) と遷移状態 (鞍点, S_1 TS) を見いだした。障壁高は約 10kcal/mol である。 S_1 min 構造は、

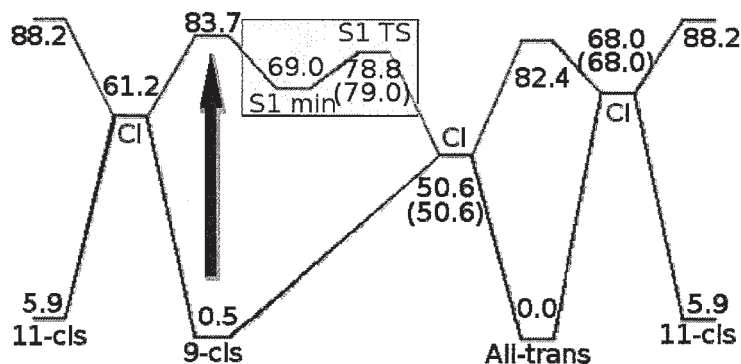


図 1 レチナールの cis-trans 異性化のエネルギー図。数値は kcal/mol で括弧内の数字は反時計回りのねじれの場合に対応。

9-cis の基底状態の構造に比べて β -イオネン環がさらに右回りに振れた構造をしていた。また、 S_1 TS は C8-C9=C10-C11-振れ角(ϕ_9)が平面から約 26° 振れた構造をとっていた。 ϕ_9 が約 90° 振れた構造が、全 trans 型と 9-cis 型の安定構造を結ぶ、

最低エネルギー円錐交差点であるので、図 1 に示したように、円錐交差へ向かう反応経路の途中に障壁があることになる。

非断熱遷移動力学計算を行って得た量子収率と反応時間を実験値とともに表 1 に示す。ただし、ここで量子収率の計算は、11-cis 型の生じる場合も含めている。実験値を半定量的に再現しているとともに、11-cis レチナールに比べて、反応時間が遅く、量子収率が低いことも再現している。そこで、トラジェクトリを詳細に調べてみると、多くのトラジェクトリが $|\phi_9| < 30^\circ$ 以内でかなりの時間を過ごしていることがわかった。これは、励起状態の障壁に補足されてしまっていると考えられる。すなわち、このことが反応時間が長くなる原因である。最終的に、 $|\phi_9| > 70^\circ$ で遷移が起こるようなトラジェクトリは全 trans 型を生じることがあるが、 $|\phi_9|$ がそれより小さいところで遷移を起こすトラジェクトリが多く、そのようなトラジェクトリは 9-cis 型に戻ってしまう。このことが量子収率が 11-cis に比べて小さくなる原因と考えられる。また、9-cis レチナールも 11-cis レチナール同様、振れ角=C8-C9=C10-C11=と=C10-C11=C12-C13=が逆方向に振れる「クランク軸」運動を生じることにもわかった。イソロドプシンとロドプシンの反応の違いは、タンパク質中で 9-cis レチナールが 11-cis レチナールより捻れが小さいことに起因するとする説も提唱されている。しかし、今回の計算は気相の計算で平面の初期構造から動力学を計算してこのような違いが説明できたことから、イソロドプシンとロドプシンの反応の違いは、内包する発色団である 9-cis レチナールと 11-cis レチナールによるものであると考えられよう。

表 1 量子収率と反応時間

		9-cis	11-cis
量子収率	calc.	0.18	0.49
	expt.	0.22	0.67
反応時間	calc.	441 fs	244 fs
	expt.	600 fs	200 fs

4 発表、出版実績または予定.

1. 石田、相原、*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11 (33), 7197-7201.
2. 岡林、岡林、Koto, 石田、谷本 *J. Am. Chem. Soc.* 131 (33), 11712–11718 (2009).
3. 相原、石田、*J. Phys. Chem. A*, 2010, 114 (2), 1093-1097.
4. 相原、牧野、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82 (6), 675-682
5. 相原、牧野、*J. Mol. Model.*, 2009, 15 (12), 1427-1433.
6. 相原、*J. Phys. Chem. A*, 2009, 113 (27), 7945-7952.
7. 相原、牧野、*Org. Biomol. Chem.*, 2010, 81 (1), 261-266.
8. 植田、鈴木、鈴木、与座、石田、*Physica B* in press(2010).
9. Hassan, Chung, Shimakura, 小関、河野、藤村、*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010 in press
10. Toshimasa Ishida, The 3rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava, Slovak, Sep. 10, 2009(Invited)
(他国内講演9件)

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、森幸恵（お茶大）

1 研究目的、内容

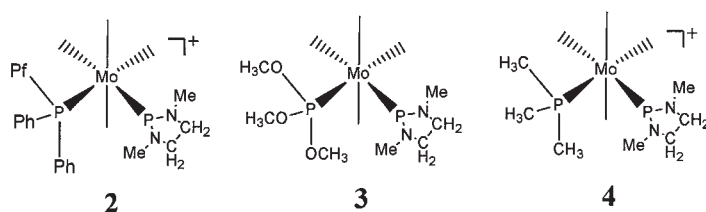
本研究プロジェクトでは、2 系列の金属錯体構造・機能・電子遷移の研究と、生体系に関する 2 つのテーマ、計 4 つのサブテーマに取り組んでいる。(1)ホスフェニウムを配位子とする 6 族遷移金属錯体の電子構造と反応機構、(2)ジシアノマクロサイクルおよびその金属錯体の構造と電子遷移、(3)アデニン及びモノメチルアデニンの励起状態に関する理論的研究、(4)糖鎖認識機構の理論的解明、である。本報告では、(1)の研究プロジェクトについて、昨年からの進展を中心に報告する。

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。ハイドロシレーション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合成が行われているが、その性質や反応機構には未解明な点が多く、我々は量子化学的観点から研究に取り組んでいる。ホスフェニウム錯体では、配位子や中心金属の違いにより平衡定数の異なる幾何異性化が観測されているが、その反応経路は明らかでなかった。我々は、類似錯体（ジホスフィン又はジホスファイト錯体）の異性化で観測されている回転による異性化と五配位経由の異性化とは異なる、 S_N2 機構で異性化する経路をホスフェニウム錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2\text{OMe}\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]^+(1)$ に対して発見し、昨年報告した。本報告では、リガンドの高さを示す Tolman cone angle の違いにより異性化経路が異なるか否かを、類似錯体と比較しつつ考察する。

2 研究方法、計算方法

高さを異なる置換基を持つ 3 つの錯体 (Scheme 2) について、有効内殻ポテンシャルを用いた密度汎関数法(B3LYP/SBKJC(d))を用い、回転、五配位経由、 S_N2 機構の 3 種類の反応経路について追跡を行った。錯体 2 は合成されている錯体中最も大きな Tolman cone angle を持つ錯体で、室温での異性化が観測されている。

錯体 3 は最も小さな Tolman cone angle を持ち、室温での異性化は観測されていない。錯体 4 は錯体 1 と 3 の中間の大きさの Tolman cone angle を持つ錯体である。使用プログラムは Gaussian03 である。



Scheme 2. 計算対象としたホスフェニウム錯体

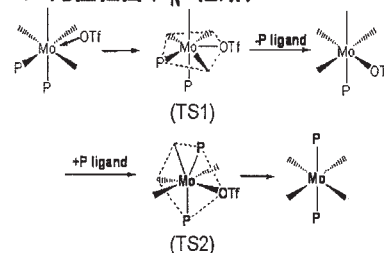
a. 回転(6配位)



b. 5配位経由



c. 7配位経由 (S_N2 経路)



Scheme 1. 予測されるホスフェニウム錯体の異性化経路

3 研究成果

回転異性化では3つのホスフェニウム錯体はいずれも、活性化エネルギーが 30 kcal/mol を超える高いものとなり、常温で進行するには不利な高い活性化エネルギーとなった。五配位経由の異性化は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。そこで3つの錯体についてホスフェニウムリガンドの脱離を検討した。5 配位錯体の生成は OTf による求核置換（ホスフェニウムとの入れ替え）と TMS による OTf の中心金属からの脱離の2段階で生じる。律速段階は反応後半であり、錯体 **2** では 29.03 kcal/mol と高く、常温で進行することは難しい。錯体 **3, 4** では活性化エネルギーは 20.11 及び 20.96 kcal/mol と低いものの、生成物として 5 配位錯体が得られないことが分かった。S_N2 機構による異性化経路では OTf が求核剤として働く。錯体 **2** では活性化エネルギーは 20.37 kcal/mol と3つの異性化機構のうち最も低く、常温での異性化も可能であると考えられる(Figure 1)。錯体 **3** では活性化エネルギーは 25.95 kcal/mol であり、3つの異性化経路のうち最も有利であるが、エネルギー値がやや大きく、常温での異性化は不利であろう。これは常温で異性化が生じない実験事実と良く一致している。最後に錯体 **4** では活性化エネルギーは 18.60 kcal/mol と低く、錯体 **2, 3** 同様に3つの異性化機構の中で最も有利な経路となることがわかった。これらの結果から、ホスフェニウム錯体では、類似錯体であるジホスフィン・ジホスファイト錯体とは異なり、異性化機構がリガンドの置換基の嵩高さに依存しないことを明らかにした。

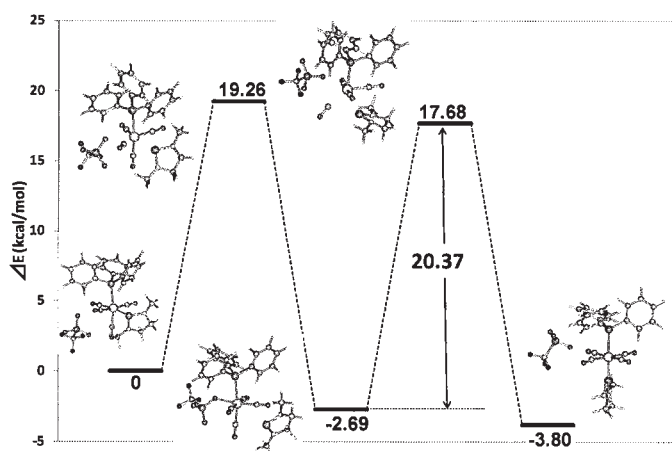


Figure 1. 錯体 **2** のエネルギープロファイルと最適化構造

4 発表、出版実績または予定

★Y. Mutoh, N. Kozono, M. Araki, N. Tsuchida, K. Takano, and Y. Ishii, *Organometallics*, **29**, 519-522 (2010)

★M. Kayamuma, H. Hosoi, A. Furuya, Y. Masuda, and K. Takano, *Chem. Phys. Lett.*, accepted.

K. Takano, N. Koga, T. Matsushita, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

★N. Tsuchida, M. Isoi, H. Nakazawa, and K. Takano, *Organometallics*, to be submitted.

★土田、中沢、鷹野 第12回理論化学討論会 2009年5月 東京

★土田、中沢、鷹野 13th International Congress of Quantum Chemistry 2009年6月 ヘルシンキ

★能登、鷹野、フェドロフ、北浦 Morokuma Symposium 2009年7月 京都

★能登、小川、鷹野 第29回日本糖質学会年会 2009年9月 高山

★土田、中沢、鷹野 第56回有機金属化学討論会 2009年9月 京都

★土田、中沢、鷹野 第3回分子科学討論会 2009年9月 名古屋

★土田、中沢、鷹野 次世代スーパーコンピューティングシンポジウム 2009年10月 東京

★能登、鷹野 Glyco Tokyo 2009, 2009年11月 東京

★大山、鷹野 Glyco Tokyo 2009, 2009年11月 東京

★土田、武藤、石井、鷹野 特定領域研究「実在系の分子理論」国際シンポジウム 2010年1月 京都

★伊瀬、能登、鷹野 日本化学会第90回春季年会 2010年3月 東大阪

★森、鷹野 光化学討論会 2010年9月 千葉（予定）

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（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 21 年度には、以下に示す研究を行った。

2 *N,N*-dimethylformamide 同位体混合液体の C=O 伸縮振動モードに見られる、振動バンドの融合と強度分布の偏りの理論的解析

アセトンの C=O 伸縮振動など、大きな双極子微分 ($\partial\mu/\partial Q$) をもつ振動モードは、周辺分子・官能基に由来する静電的環境に応じた振動数シフトを示すほか、遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムによって、分子間に振動カップリングを生ずる。そのため、このモードの振動励起は、系内のある程度の空間領域に非局在化する。この非局在化の効果は、分光シグナル上においては、ノンコインシデンス効果（赤外・等方性ラマン・異方性ラマンバンドが、同一振動モードに由来するものであっても、異なる振動数位置に現れる現象）などに見ることができる [1]。

希釈により、同一分子種の分子間の距離を離すと、多くの場合、振動カップリングが小さくなるため、非局在化の効果も小さくなる [2]。しかし、双極子微分が大きい振動モードが、異分子種間でも互いに近い振動数位置にある場合には、その程度に応じて、振動カップリングの効果を分光シグナル上に見出すことができる。例えば、formamide- $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ($\text{HCONH}_2/\text{H}^{13}\text{CONH}_2$) 混合液体のラマンスペクトルでは、両分子種の C=O 伸縮バンドは別々に現れるが強度分布に偏りが見られ、formamide- d_2/d_3 ($\text{HCOND}_2/\text{DCOND}_2$) 混合液体では、両分子種の C=O 伸縮バンドの中間的な振動数位置に、融合したバンドが 1 つだけ現れる [3,4]。

本研究では、非水素結合性混合液体の例として、*N,N*-dimethylformamide (DMF) の normal/ ^{13}C 及び normal/ d_1 混合液体を対象に、C=O 伸縮バンドの融合と強度分布の偏りを解析し、現象の一般性と個別のケースにおける問題点を検討した。

計算方法・理論

ラマンスペクトルの計算は、以前の DMF 純液体の場合 [5] と同様、時間領域計算法により行った。つまり、128 分子系を対象に $T = 293 \text{ K}$, $\Delta t = 2 \text{ fs}$ の設定で約 17.7 ns の MD 計算を行い、得られた構造時系列をもとに、C=O 伸縮モード群の 1 量子振動励起空間の振動ハミルトニアン $H^{1Q}(t)$ を、

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

$$H_{mn}^{1Q} = -\frac{\hbar}{2(k_m k_n)^{1/4}} \frac{\partial \mu_m}{\partial q_m} T_{mn} \frac{\partial \mu_n}{\partial q_n} \quad (m \neq n) \quad (2)$$

にしたがって構築し、振動波動関数を時間発展させることにより、ラマンスペクトルを計算した。ここで、 k_m および f_m は m 番目の振動子（この例では m 番目の分子の C=O 伸縮振動子）の 2 次・3 次の力の定数、 $\partial \mu_m / \partial q_m$ および $\partial^2 \mu_m / \partial q_m^2$ はこの振動子の双極子 1 次・2 次微分、 E_m はこの振動子に作用する周囲からの電場であり、 T_{mn} は双極子相互作用テンソルである。 $k_m, f_m, \partial \mu_m / \partial q_m, \partial^2 \mu_m / \partial q_m^2$ の具体的な値は、DMF 孤立分子を対象とした MP3/6-31+G(2df,p) レベルでの MO 計算を参照して設定した。

結果と考察

DMF の normal/ ^{13}C 及び normal/ d_1 混合液体の C=O 伸縮領域の計算ラマンスペクトルを図 1 に示す。前者では、両分子種のバンドは別々に現れているが、例えばモル分率 $x_{\text{normal}} = 0.5$ でも両バンドの強度比は 1:1 から大きく外れており、振動カップリングによって強度分布に偏りが生じていることがわかる。後者では、 $x_{\text{normal}} = 0.75$ において肩が現れるが、融合したバンドが現れており、振動カップリングの効果が顕著であることがわかる。これらの振舞いは、モデル混合液体系を対象とした計算から得られた、混合した両分子種の振動数差とバンド幅を変数としたバンド形状のマップ [4] と合致する。

この結果は、実測スペクトルの様子を良く説明する。但し、実測スペクトルでは低振動数モードの倍音・結合音バンドとの相互作用も存在するため、さらに複雑なバンド形状を示す。

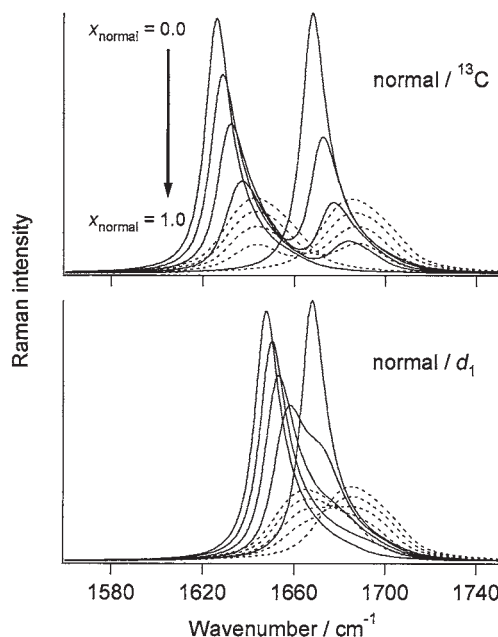


図 1 : DMF の normal/ ^{13}C 及び normal/ d_1 混合液体の C=O 伸縮領域の計算ラマンスペクトル。実線は等方性ラマン、点線は異方性ラマンであり、両スペクトルともモル分率は左側のバンドの強度の大きい方から $x_{\text{normal}} = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ である。

[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] M. Musso, M. G. Giorgini, H. Torii, R. Dorka, D. Schiel, A. Asenbaum, D. Keutel, and K.-L. Oehme, *J. Mol. Liq.* **125**, 115 (2006). [3] A. Mortensen, O. Faurskov Nielsen, J. Yarwood, and V. Shelley *J. Phys. Chem.* **99**, 4435 (1995). [4] H. Torii, Y. Osada, and M. Iwami, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1592 (2008). [5] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006).

3 ハロゲン結合に誘起される振動モードの赤外強度増大の解析

化合物中においてハロゲン原子は、多くの場合、その電気陰性度の高さのために、平均的に負電荷を持つが、他分子の負電荷を持つ原子 (C=O 基の酸素など) と、しばしば引力的に相互作用することが知られている。これは、ハロゲン結合と呼ばれる [6]。この相互作用の原因には諸説あるが、静電相互作用が主要因であるという考えが多くなっている。この静電相互作用は、共有結合に与るハロゲン原子が持つ強い電氣的異方性に由来するものであり、その電氣的異方性はハロゲン原子上の電気四重極子によって表現できる [7]。

タンパク質と含ハロゲン分子の相互作用系において、ハロゲン原子とタンパク質主鎖のペプチド基 C=O の間のハロゲン結合形成が、確認されている [8]。ペプチド基 C=O が主に寄与する振動モードは、アミド I モードと呼ばれ、主鎖 2 次構造に敏感であるほか、溶媒水分子との水素結合によって低振動数側へシフトし、赤外強度が増大することが知られている。そこで、これらアミド I モードのプロパティが、ハロゲン結合形成によってどのように影響されるかを、理論的に検討した。

計算方法・理論

モデル系として *N*-methylacetamide-*d*₁ (NMA-*d*₁, CH₃CONDCH₃) と、幾つかの halobenzene 誘導体や dihalogens (X = Cl, Br) の相互作用系を対象に、B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルでの計算を、Gaussian 03 を用いて行った。既に明らかにしているように [7], halobenzene 誘導体において、置換基の種類と数により、C-X 延長上の静電場を制御できる。比較のために、3 つまでの D₂O 分子が NMA-*d*₁ に水素結合した系 [9,10] についても、計算を行った。水分子と NMA 分子（及び halobenzene 誘導体の一部）がもつ交換可能プロトンは、全て重水素化したが、これはアミド I モードと HOH 変角振動モードの間のカップリングによって起こる複雑化を回避するためである。

結果と考察

計算の結果、例えば Br₂ との相互作用系では、孤立 NMA-*d*₁ に比べて、アミド I モードの振動数が約 -52 cm⁻¹ シフトし (1715.3 → 1663.6 cm⁻¹), 赤外強度が約 520 km mol⁻¹ 増加した (314.7 → 835.4 km mol⁻¹)。これを、NMA-*d*₁ と D₂O 3 分子の相互作用系の場合 (freq shift = -59.2 cm⁻¹, IR int change = +213.2 km mol⁻¹) と比べると、振動数シフトの程度に比して、赤外強度増大が著しく大きいことがわかる。振動による電子密度変化（電子密度微分）の様相を検討したところ、アミド I モードによって分子間に電荷フラックスが誘起されることが、この著しい赤外強度増大の原因であることがわかった [図 2 (a)]。また、その電子密度微分の様相は、遷移電子密度と類似している [図 2 (b)]。振電相互作用に基づいた理論では、双極子微分に対する電子波動関数変化の寄与は、

$$\begin{aligned} \partial \mu^{(el)} / \partial Q &= 2 \langle \Psi_0 | \boldsymbol{\mu} | (\partial \Psi_0 / \partial Q) \rangle \\ &= 2 \sum_n \langle \Psi_0^{(0)} | \boldsymbol{\mu} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | (\partial H / \partial Q) | \Psi_0^{(0)} \rangle / (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) \end{aligned} \quad (3)$$

と表される。図 2 の結果は、これと整合している。

上記と同様の赤外強度増大は、実在系を模した 4,5,6,7-tetrabromobenzotriazole (TBB) と glycine tripeptide-*d*₃ [CH₃CO-(Gly-*d*)₂-NDCH₃] の相互作用系を対象とした計算でも得られた。Tripeptide 中の各ペプチド基の振動

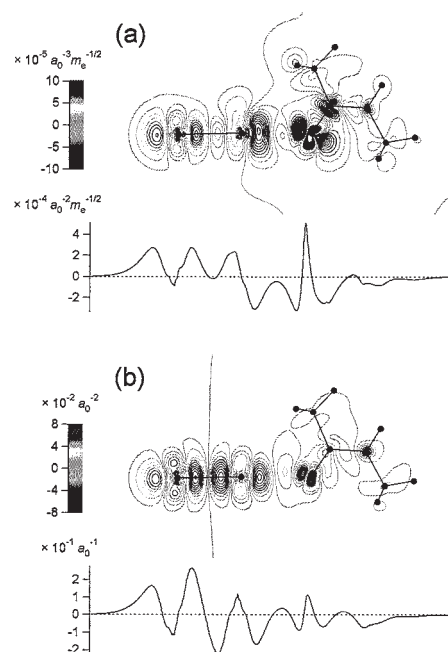


図 2 : NMA-*d*₁-Br₂ 相互作用系における (a) アミド I 振動に誘起される電荷フラックス, (b) 電荷移動的性質の大きい電子遷移の遷移電子密度。

を average partial vector 法 [10] により抽出して解析したところ, C-Br と直接相互作用するペプチド基 1・3 のアミド I 振動に, 上記と同様の振動数シフトと赤外強度変化 (peptide 1: -7.2 cm^{-1} , $+188.2\text{ km mol}^{-1}$; peptide 3: -13.9 cm^{-1} , $+220.8\text{ km mol}^{-1}$) が見られた。

[6] P. Metrangola et al., *Acc. Chem. Res.* **38**, 386 (2005). [7] H. Torii and M. Yoshida, *J. Comput. Chem.* **31**, 107 (2010). [8] A. R. Voth and P. S. Ho, *Curr. Topics Med. Chem.* **7**, 1336 (2007). [9] H. Torii, T. Tatsumi, and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 537 (1998). [10] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7272 (2004).

4 発表実績・原著論文 (平成 21 年度)

- ★ M. Musso, M. G. Giorgini, and H. Torii, *J. Mol. Liq.* **147** (1,2), 37-44 (2009).
- ★ H. Torii, *Mol. Phys.* **107** (18), 1855-1866 (2009).
- ★ H. Torii and M. Yoshida, *J. Comput. Chem.* **31** (1), 107-116 (2010).
- ★ M. G. Giorgini, H. Torii, and M. Musso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (1), 183-192 (2010).
- ★ H. Torii, 14th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, May 2009, Meredith (New Hampshire, USA).
- ★ 鳥居, 第 12 回理論化学討論会, 2009 年 5 月, 東京.
- ★ H. Torii, Annual Meeting of EMLG/JMLG, September 2009, Salzburg (Austria).
- ★ 鳥居, 第 3 回分子科学討論会, 2009 年 9 月, 名古屋.
- ★ H. Torii, 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, September 2009, Rhodes (Greece).
- ★ 鳥居, 平成 21 年度 日本分光学会年次講演会国際シンポジウム, 2009 年 11 月, 東京.
- ★ 鳥居, 第 32 回溶液化学シンポジウム, 2009 年 11 月, 新潟.
- ★ 鳥居, Giorgini, Musso, 第 23 回分子シミュレーション討論会, 2009 年 11 月, 名古屋.
- ★ 鳥居, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月, 東大阪.
- ★ 鳥居, 日本生物物理学会中部支部講演会, 2010 年 3 月, 岡崎.

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

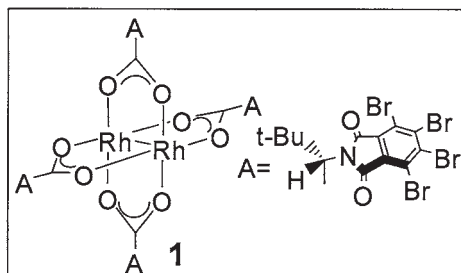
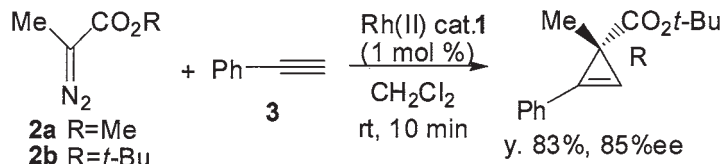
不斉合成は医薬品などの生理活性物質や液晶材料の合成だけでなく、ライフサイエンス研究のための重要な手段として年々その重要性を増している。これまで不斉合成のために多くのキラル触媒が開発されてきたが、触媒開発は今もなお試行錯誤で行われている。本研究ではこのような触媒開発を論理的にデザインする方法論を探ることを最終目標とし、高い不斉誘起をおこす触媒について、どのように不斉誘起が起こるのか、立体制御因子は何なのかを明らかにすることとした。

2. 計算方法

計算はガウシアンプログラム 03 および 09 を用いて行なった。基底関数として全ての酸素原子と結合や開裂反応に関与する炭素原子とその隣に結合した炭素原子および水素原子については 6-31G* を用い、それ以外の原子については 3-21G* を、Rh については SDD を用いることとした。モデル (1, A=H) で計算したところ、得られた構造は MP2/6-31G* (Rh: SDD) で得られた構造と良く一致していた。

3. 研究成果

キラル Rh(II) カルボキシレート触媒 **1** を用いる α -メチル- α -ジアゾエステル **2** のシクロプロペン化反応の立体選択性に関する研究を行なった。 α -メチル- α -ジアゾエステル **2** はロジウム二核錯体 **1** 存在下、脱窒素化反応によりカルベン錯体となった後、フェニルアセチレン **3** と反応してシクロプロペン化合物を高い不斉収率で与える。エステル部分は大きいほど選択性が高く、室温でも *t*-Bu エステルでは 85% ee (92.5:2.5) が得られている。反応の立体選択性がどのように決められているのかを明らかにするために分子軌道計算によ



る反応機構の解析を行なった。まず、反応のモデルとして触媒 **1** (A=H) と **2a** からカルベン錯体が生成する反応は 11.6 kcal/mol の活性化エネルギーで起こる。得られたカルベン錯体とフェニルアセチレン **3** と

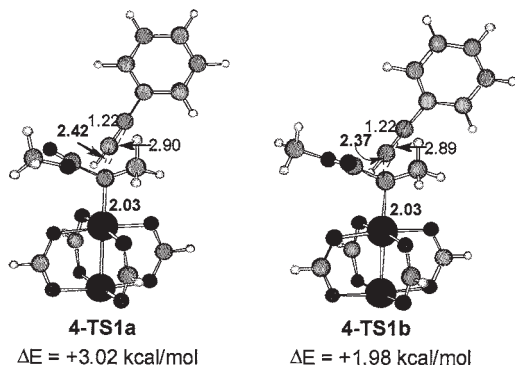


Figure 1

との反応の遷移状態を計算したところ、2つの遷移状態構造 **4-TS1a** と **4-TS1b** が得られた。エステルのカルボニル酸素がアセチレン側を向いているのが **4-TS1a** で反対側を向いているのが **4-TS1b** であり、活性化エネルギーはそれぞれ 3.02, 1.98 kcal/mol であった。後者の方が 1.04 kcal/mol 有利で、これはカルボニル π 電子とアセチレン π 電子との反発の方がメトキシ酸素との反発より大きいことによると考えられる。なお、2つの遷移状態ともアセチレンはメチル側に傾いているが、エステル側に傾いた形から計算を行なっても、安定構造を計算するとメチル側に傾いた構造になってしまった (Figure 1)。

キラル触媒 **1** の N-フタロイル部分の占める位置について検討を行なった。**1** について all up のものと 1 つだけ down のものについて最安定構造を計算により求めたところ Figure 2 のようになった。all up の構造では 4 つのハロゲン結合が見ら

れ、up-up-up-down の構造では 2 つのハロゲン結合と 1 つの水素結合が見られた。前者は後者に比べ 7.03 kcal/mol 安定であり、all up の構造が触媒の安定構造と考えられる。実験で得られた触媒の X 線構造解析の結果は all up の構造をとっており、さらに 4 つのハロゲン結合がみられ、実験と計算の良い一致が見ら

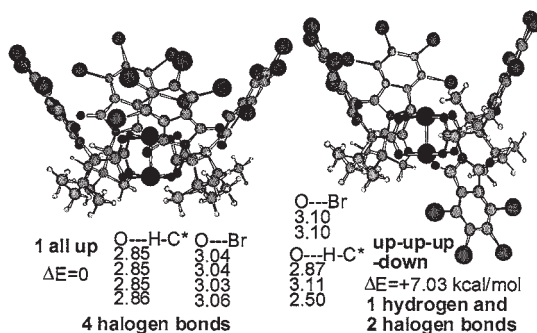


Figure 2

セチレンと反対側にある 7R-TS1 が 7S-TS2 より安定であると考えられ、さらに後者では *t*-Bu 基水素とフタロイル炭素の距離が 2.71 で 7R-TS1 での 2.86 Å と比べより大きな立体障害を受けている。このために、R 体生成物が高い選択性で生成したと考えられる。また、8b にフェニルアセチレンが下から近づく と 7R-TS2 が、上から近づく と 7S-TS1 得られる。結合する炭素の不斉のためにフタロイルアミド基は傾いた形をしており、4つのフタロイルアミド基はゆるいながらもらせん形をしている。そのため、アセチレンの近づく向きにより大きな *t*-Bu 基がフタロイル基と接近してしまうため R 体プロペンが生成することが分かった。

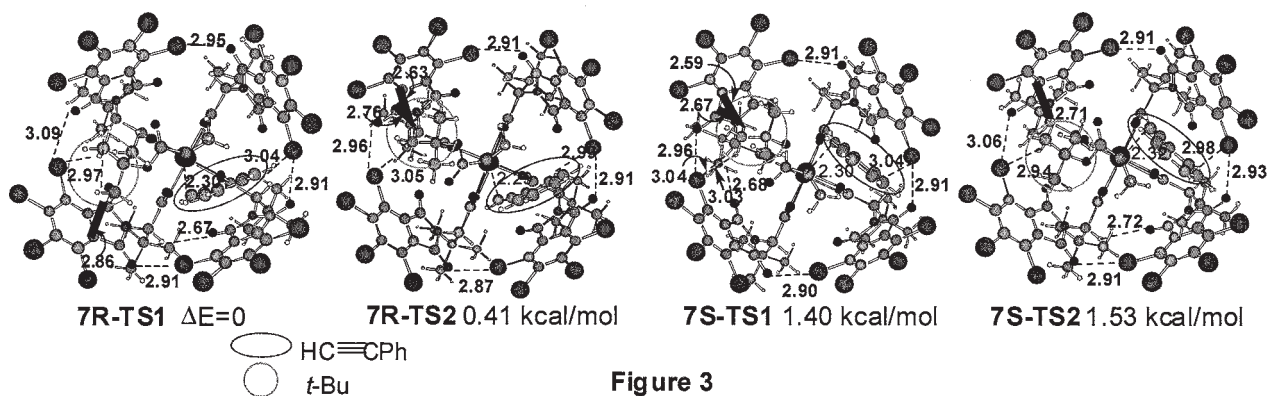


Figure 3

4 発表、出版実績または予定

- 1) Ando, K.; Narumiya, K.; Takada, H.; Teruya, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1460-1463.
- 2) Ando, K.; Suzuki, Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2323-2325.
- 3) Ando, K.; Yamada, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3297-3299.
- 4) Matsukawa, S.; Yamamichi, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3418-3419.
- 5) Lei, M.-Y.; Xiao, Y.-J.; Liu, W.-M.; Fukamizu, K.; Chiba, S.; Ando, K.; Narasaka, K. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 6888-6902.
- 6) Ando, K.; Nagaya, S.; Tarumi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5689-5691.
- 7) Oka, N.; Higashida, R.; Takayama, Y.; Ando, K. Wada, T. *Nucleic Acid Symp. Ser.* **2009**, *53*, 111-112.
- 8) Chiba, S.; Ando, K.; Narasaka, K. *Synlett* **2009**, 2549-2564.
- 9) 『使える！有機合成反応241実践ガイド』化学同人、2010年4月出版、丸岡ら編、p.136-p.141 執筆(安藤香織)
- 10) 「理論計算で何が分かるのか、どう利用する?」、安藤香織、2009年7月10日、有機反応若手の会(上尾)、特別講演

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、星野 稔、佐藤 健、菊池 那明、
渥美 照夫、小林 正人、赤間 知子、鈴木 潤、西澤 宏晃、塚本 泰弘、
五十幡 康弘、後潟 敬介、表 達矢、河崎 素良、藤井 厚彦、
大越 昌樹、大橋 英明、小林 理恵、當眞 嗣貴、平塚 暁裕、山形 悠也、
阪田 薫穂、國本 雅宏、三重野 颯、木下 遼太（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) 弱い相互作用を記述する密度汎関数理論の開発：LRD、(2) 分割統治法に基づく高精度電子相関計算法の開発：DC-CCSD(T)、(3) 分割統治法に基づく周波数応答分極率計算法の開発：DC-TDCPHF、(4) 構造最適化計算における初期分子軌道予測法の開発：LSMO、(5) 超原子価化合物の結合交替反応に関する理論的研究について報告する。

2 研究成果

2.1 弱い相互作用を記述する密度汎関数理論の開発：LRD

密度汎関数理論(DFT)は分散力の記述が困難であり、弱い相互作用の記述に問題があることが知られている。経験的な分散力補正(DFT-D)や非局所分散力計算(NLF)が行われているが、前者は信頼できる適用範囲に限界があり、後者は計算コストに問題がある。このような背景を踏まえ、我々は局所応答近似に基づいて分散力を非経験的に算出する LRD 法を開発した。この方法では、分子中の原子間

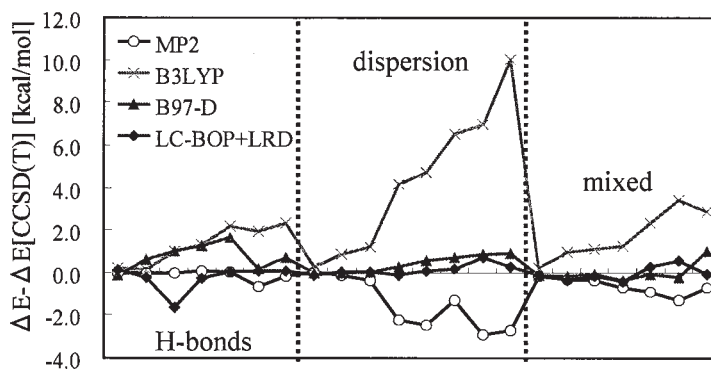


Fig. 1. Interaction energy differences of S22 set from CCSD(T) with 6-311++G(3df,3pd) basis set.

分散力係数を経験的物理量を用いて表す代わりに、電子密度の汎関数として与える。図1はS22テストセット[*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1985 (2006)]の計算結果である。横軸は分子種を、縦軸は各手法による相互作用エネルギーの参照値からのずれを示している。LC-BOP+LRDは、異なるタイプの相互作用をバランス良く高精度に記述していることがわかる。LRD法の計算コストは、最も用いられるMP2法と比較してはるかに低いことを確認しており、自己集合現象や生体分子の機能構造形成など、分子間力が主要な役割を果たす現象の解明に貢献できると期待される。

2.2 分割統治法に基づく高精度電子相関計算法の開発：DC-CCSD(T)

CCSD(T)法は安定分子に対する実用的な電子状態計算のうち最も高精度な方法として認識されている。しかし、計算時間が $O(N^7)$ (分子サイズ N の 7 乗に比例して増加) のため、その適用は小分子に限られ、実在系への応用には至っていない。そこで本研究では、我々のグループで先に提案した分割統治(DC)電子相関法を CCSD(T)計算に拡張し、いくつかの応用計算を行った。表 1 にポリエン C_nH_{n+2} の計算に要した CPU 時間を示す。炭素数 n に対するオーダーも掲載した。DC-CCSD(T)計算では炭素 2 個のユニットを部分系とし、その左右 2 ユニットを電子相関計算のバッファ領域として用いた。従来法を用いた場合には計算時間の観点からだけでなく、メモリ量の制限により $n = 14$ までしか扱うことができなかった。DC-CCSD(T)法ではこの問題を解決し、より大きな系の計算が可能となった。この計算で $n = 14$ のとき、従来法と DC-CCSD(T)法のエネルギー差は 0.5 mhartree 未満であり、小さな誤差で計算時間のオーダーを下げることに成功した。さらに本研究では、Piecuch らの R-CCSD(T)計算に対しても DC 法を拡張した。図 2 に鎖状に連なったフッ化水素 16 量体(HF)₁₆の端の H-F 結合を解離させたときのポテンシャル曲線を示す。DC-CCSD 法のカーブは定性的に正しい解離を描けるが、DC-CCSD(T)法では、H-F 結合距離が長くなるにつれて摂動が破綻して大きく安定化してしまう。DC-R-CCSD(T)法ではこの破綻をある程度解消し、定性的に正しい曲線に近付いていることがわかる。

Table 1. System-size dependence of CPU time of polyene chains C_nH_{n+2} at the CCSD(T)/6-31G** level (min).

n	DC-CCSD(T)	Conv.
6	83	4
10	946	54
14	2050	415
20	3652	—
30	6334	—
Order	$O(n^{1.5})$	$O(n^{5.5})$

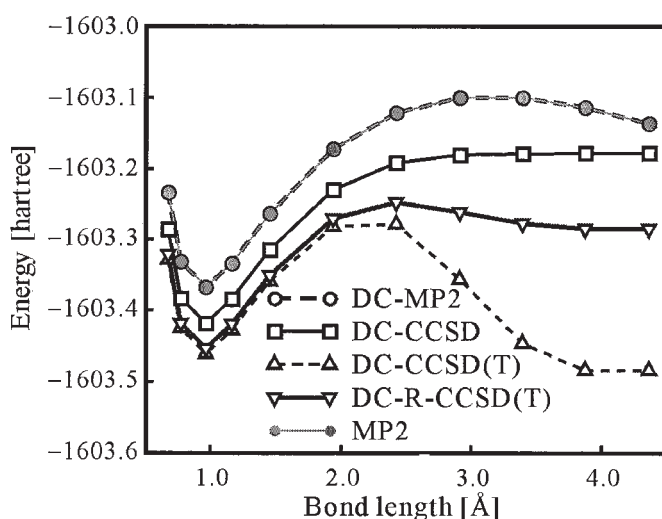


Fig. 2. Potential energy curves of (HF)₁₆ with respect to the H-F distance. 6-31G** basis set is used.

2.3 分割統治法に基づく周波数応答分極率計算法の開発：DC-TDCPHF

屈折率・波長分散などの光学特性は新規の機能性高分子の設計に不可欠な物性値である。理論的には、これらの物性値は周波数依存分極率から見積ることができる。本研究では周波数依存分極率の計算方法である TDCPHF 法に DC 法を適用し、計算コストの削減を目指した。図 3 にポリエチレン鎖 C_nH_{2n+2} に対する計算時間を示す。周波数は 589 nm (Na の D 線) とし、全系を C_2H_4 のユニットに分割、バッファ領域は左右 3 ユニットとした。計算時間のオーダーは従来法では $O(n^7)$ であったが、DC-TDCPHF 計算では $O(n^2)$ となり、計算コストの削減に成功した。図 4 に不飽和アルデヒド $C_{60}H_{121}CHO$ に対して計算した周波数依存分極率を示す。DC-TDCPHF 法では、全系を C_2H_4 のユニットに分割、バッファ領域は左右 4 ユニットとした。従来法との誤差は 0.1% 程度であり、非常に高い精度で従来法と一致する。このように DC-TDCPHF 法を用いることで、従来の計算の精度を保ったまま周波数依存分極率の計算を高速化することに成功した。

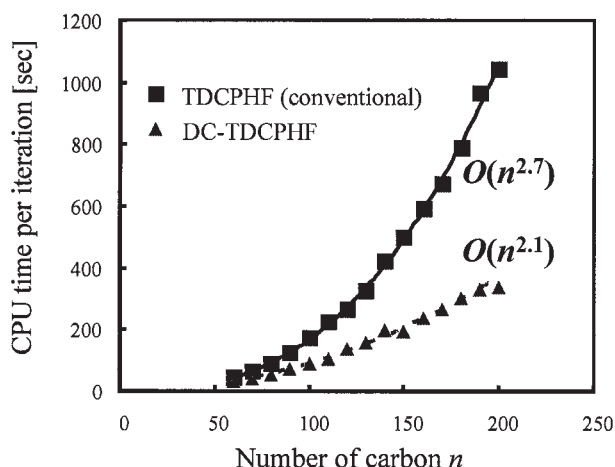


Fig. 3. System-size dependence of CPU time for TDHF calculations of polyethylene C_nH_{2n+2} at the 6-31G level.

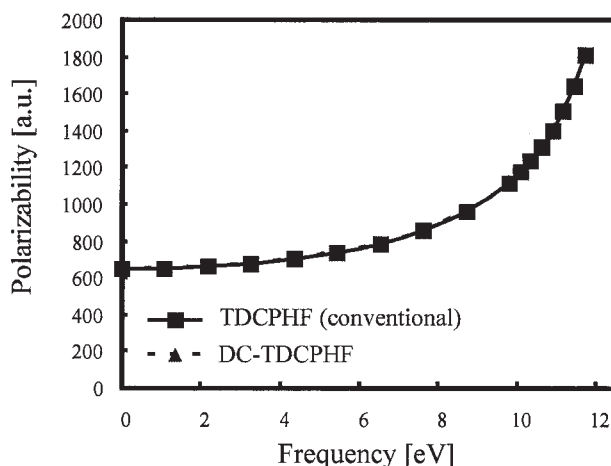


Fig. 4. Frequency dependence of the isotropic polarizability of $C_{60}H_{121}CHO$ at the 6-31G** level.

2.4 構造最適化計算における初期分子軌道予測法の開発：LSMO

今日の量子化学計算の普及には、構造最適化計算が重要な寄与をしており、その適用範囲も数百～数千原子を含む系へ広がっている。通常、最適化構造に至るまでには数十～数百ステップのエネルギーおよび力の計算が必要となる。特に、HF/KS-DFT 法の

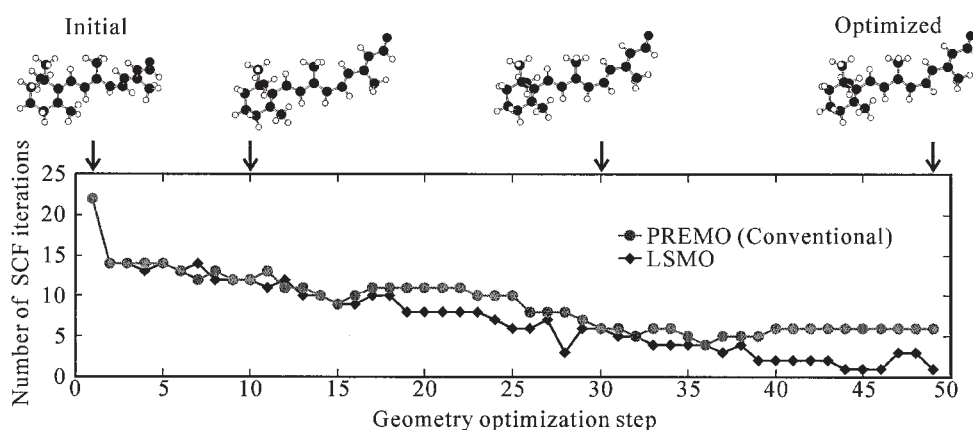


Fig. 5. Changes of the number of SCF iterations in the geometry optimization of retinal.

エネルギー計算には自己無撞着場(SCF)繰り返し計算が必要となる。本研究では、我々のグループで先に提案した最小二乗分子軌道予測(LSMO)法を構造最適化計算に拡張し、SCF収束性の向上を目指した。図5は、レチナールの構造最適化計算において、従来法(PREMIO)とLSMO法によるSCF繰り返し回数の変化を示す。構造最適化計算の初期においては両者の違いは小さいが、19ステップ以降両者の差は顕著になる。特に、LSMO法では39ステップ以降、SCF回数が1~3回と極端に小さくなっていることがわかる。全体としてSCFの回数は合計444回から355回に減少し、計算時間も14.4%短縮させることに成功した。

2.5 超原子価化合物の結合交替反応に関する理論的研究

5-(1-アミノエチルイミノ)-3-メチル-1,2,4-チアジアゾールは、平衡状態において結合交替反応を起こすことが知られている。この反応は酸性条件下で促進され、硫黄を酸素に置換した類縁体では起こらない。反応中間体として図6の超原子価化合物 B_{sym} が考えられたが、実験的に観測された報告はない。本研究では結合交替のメカニズムを明らかにするために、メチル基を水素に置換したモデル系に対して理論計算による反応経路解析を行った。B3LYP/cc-pVTZによる計算の結果、1分子反応経路では超原子価結合をもつ中間体を経由するが、エネルギー障壁が約70kcal/molと大きく、反応が進行しないことが明らかになった。

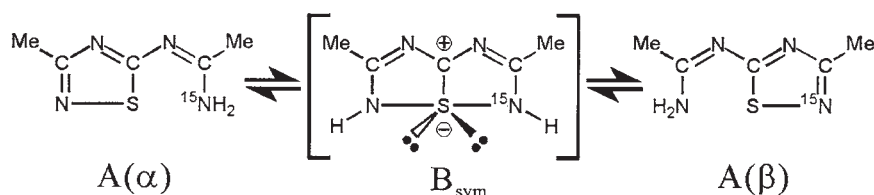


Fig. 6. Bond switching equilibration of 5-(1-aminoethylimino)-3-methyl-1,2,4-thiadiazole.

一方、図 7 の 2 分子反応経路の場合、エネルギー障壁が減少し反応が進行することが示唆された。酸性条件ではエネルギー障壁がさらに減少し、実験結果を支持する傾向を示した。また、硫黄と酸素の反応性の違いの原因は、超原子価結合をもつ中間体の安定性の違いに起因することにもわかった。

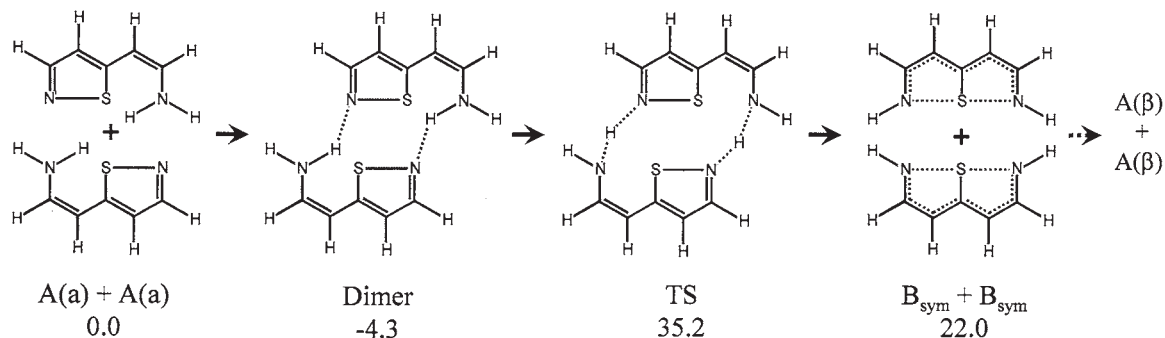


Fig. 7. Energetics for the bimolecular bond-switching reaction of the model system in neutral conditions (in kcal/mol).

3 出版実績（発表、出版実績または予定）

- ★[1] Y. Kikuchi, Y. Imamura, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2464-2473 (2009).
- ★[2] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2793-2800 (2009).
- ★[3] T. Akama, M. Kobayashi, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2706-2713 (2009).
- ★[4] Y. Imamura, Y. Tsukamoto, H. Kiryu, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1133-1139 (2009).
- ★[5] M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114108 (2009).
- ★[6] H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
- ★[7] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009).
- ★[8] M. Hojo, T. Ueda, M. Ike, K. Okamura, T. Sugiyama, M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1986-1989 (2010).
- ★[9] T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **485**, 247-252 (2010).
- ★[10] T. Akama, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **132**, 054104 (2010).
- ★[11] Y. Imamura, A. Takahashi, T. Okada, T. Ohno, H. Nakai, *Phys. Rev. B*, **81**, 115136 (2010).
- ★[12] T. Atsumi, T. Abe, K.-y. Akiba, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 520-529 (2010).
- [13] T. Akama, Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **39**, 407-409 (2010).
- ★[14] T. Atsumi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 102-108 (2010).
- ★[15] T. Atsumi, T. Abe, K.-y. Akiba, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- [16] H. Nakai, pp. 363-395 in 'Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems: Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry' *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, P. Piecuch, J. Maruani, G. Delgado-Barrio, S. Wilson (Eds.) (Springer, 2009).
- [17] 中井浩巳, 別冊化学「化学のブレークスルー【理論化学編】」, 66-72 (2010).
- [18] M. Kobayashi, H. Nakai, in 'Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications', R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. Mezey, J. Leszczynski (Eds.) (Springer, 2010).

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

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

○ 斎藤 稔、笹谷耕資、岡崎 功、加藤聖大（弘前大院理工学研究科）

1 研究目的、内容

1.1 研究の目的と特徴

プロジェクトの目的は、蛋白質と核酸の機能と物性を分子動力学(MD)シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法によって研究することである。このプロジェクトの特徴は、これまで生化学の研究対象であった蛋白質や核酸のような複雑で巨大な生体分子を、独自のソフトウェアと並列計算機とを駆使することによって、単純化せずに複雑なまま扱い、高精度で信頼性の高い計算を行うことにある。また、並列処理によるソフトウェアの高速化も特徴の1つである。最終的目的は、蛋白質と核酸の機能と物性を計算で予測することである。この研究を遂行するために必要な MD シミュレーションと自由エネルギー計算のソフトウェアは、いずれも代表者が独自に考案した方法に基づいて新たに開発したものである。最も計算時間のかかる MD シミュレーションのソフトウェア(COSMOS90)は、地球シミュレータのようなベクトル型並列計算機から PrimeQuest や PC クラスタのようなスカラー型並列計算機にいたるまで、コンピュータの処理能力を最大限に引き出している(論文 1)。このような手法によって、蛋白質の熱安定性や蛋白質-基質の結合親和力の定量的な計算結果を得ることができた(論文 2,5)。さらに、水溶液中のヘモグロビンとシャペロニンについて行った長時間のシミュレーションから、これらの巨大蛋白質の水中での構造変化の研究に適用可能であることを示した(論文 3)。

1.2 研究の内容

研究室では、次のような研究テーマを並行して推進している。(1) 抗体に結合する抗原のフッ素化による効果、(2) ヒトヘモグロビンの立体構造変化、(3) シャペロニンの水溶液中での安定構造、(4) エンドポリガラクトツロナーゼと基質糖分子との結合。21 年度は、これらのうち特に、(1)と(2)の研究テーマが進展した。(3)については、トラジェクトリーを解析中である。

2 研究方法、計算方法

2.1 ソフトウェア

分子動力学シミュレーション、アミノ酸置換、自由エネルギー摂動計算には、代表者の自作のソフトウェア COSMOS90, PERTURB, FENE を使う。シミュレーションに用いるソフトウェア COSMOS90 は、フラット MPI プログラミングにより並列化しており、PrimeQuest で高速に安定に動作している。PrimeQuest の 64CPU コアを使ったシャペロニンの計算では、1CPU の 62 倍に加速した。したがって、PrimeQuest の並列加速性能を最大限に引き出していると言える。特別利用キューを利用することによって、高並列で長時間のシミュレーションを効率良く行うことができる。

2.2 分子力場

アミノ酸の力場パラメタは Amber の Force Field 96 を用いている。ただし、酸素-グリコシド結合、及び硫黄-グリコシド結合の二面角パラメタは、我々が独自に決定した高精度のパラメタを使用している（論文 4）。これらの力場パラメタは、ソフトウェア SETCOSMOS（1 万行）を用いて COSMOS90 にセットしている。SETCOSMOS は、代表者と学生達が独自に開発したソフトウェアである。

2.3 ハードウェア

計算には、計算科学研究センターの PrimeQuest（64CPU コア）を利用している。しかし、テスト計算であっても、系が巨大であるため 64CPU コアが必要となり、実行に数日間待たされる。そこで、代表者が、PC クラスタ PCC7(64CPU コア)を自作した。PCC7 のスペックは、Dual Quad Xeon 2.66GHz 8nodes (Total 64 CPU コア) Memory 160GB である。水中のヘモグロビン（約 12 万原子）のシミュレーションで測定した結果 PrimeQuest の 50% の計算スピードを達成することができた。

3 研究成果

3.1 ヒトヘモグロビン

(1) 我々は酸素結合型 T 状態（不安定状態）のヘモグロビンについて、世界で初めて長時間 45nsec の MD シミュレーションを行った（50nsec まで継続した）。更に、3 状態のヘモグロビンの長時間のシミュレーションを実施している。酸素結合型 R 状態（安定状態）は 50nsec まで、安定にシミュレーションすることができた。一方、酸素非結合型の 2 つの T 構造は 25nsec、50nsec まで完了したものの、予想外の立体構造変化を示したため、トラジェクトリーを精査している。

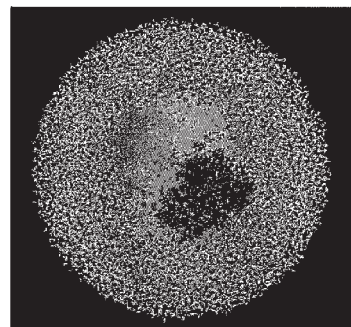


図 3. 水球に浸したヘモグロビン

表 1. H→F 置換に伴う結合熱力学量の変化 (kcal/mol)

抗体	熱力学量		
	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta H$	$-T\Delta\Delta G$
7C8(Calc.)	-0.31±0.26	-2.59±1.83	2.29±1.89
(Expt.)	-0.4	-2.6	2.2
6D9(Calc.)	-2.88±0.09	-6.33±0.25	3.46±0.16
(Expt.)	-1.4±0.4	-3.5±0.1	2.1±0.2

実験は、織田昌幸（京都府大）による。

3.2 触媒抗体と抗原との結合親和力

触媒抗体（7C8）に結合する抗原（CP）のフッ素化に伴う結合自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの変化量の計算値は、いずれも、熱測定（ITC）の実験値と一致した（表 1）。このような定量的一致は、数少ない成功例の 1 つである。計算結果を解析した結果、フッ化メチル基の特異な疎水性溶媒和の物理化学的起源が明らかになった。（論文 5）

4 発表、出版実績または予定

- ★1 斎藤稔*, 情報処理学会論文誌 **46**, No.SIG7(ACS10), p9 (2005)
- ★2 M.Saito*, I.Okazaki, M.Oda, I.Fujii, J. Comp. Chem. **26**, p272 (2004)
- ★3 M.Saito*, I.Okazaki, J. Comp. Chem. **28**, p1129 (2007)
- ★4 M.Saito*, I.Okazaki, J. Comp. Chem. **30**, 2656-2665 (2009)
- ★5 Masayuki Oda*, Minoru Saito*, Takeshi Tsumuraya, and Ikuo Fujii, J. Mol. Recognit. (2010)

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）、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）、落合 純（茨城大理）

1 研究目的、内容

本研究では、平成 20 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

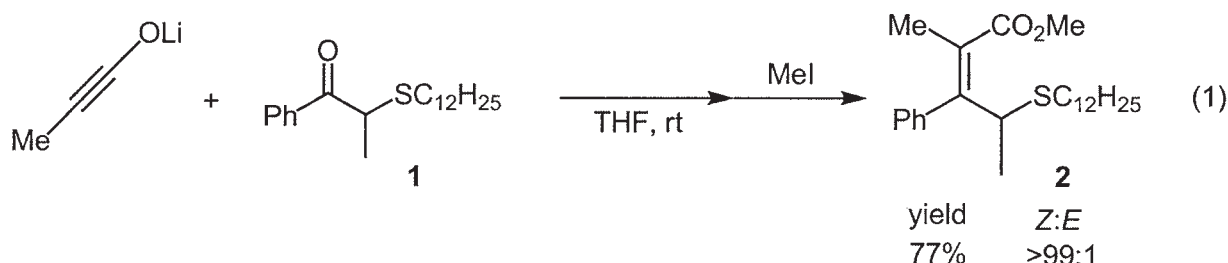
（２）環境科学的あるいは生化学的に興味深い有機化合物及び金属錯体の反応機構の解明を行う。

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、我々は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生成の *torquoselectivity* を検討している。たとえば、 α -ドデシルチオケトン **1** に対しイノラートを反応させると、完璧な *Z* 選択性で四置換オレフィン **2** を得ることができた（式 1）。



フェニルチオ基を有する基質についても、同じイノラートに対して同様な選択性であった。 α -チオ基の立体電子効果がトルク選択性に与える影響を明らかにするため、理論化学計算を行った。プログラムは Gaussian 03 を用い、B3LYP/6-31G*の条件で *Z/E* それぞれを与える遷移状態を求めた。全ての構造に対して振動解析を行った。さらに、NBO 解析 (Natural Bond Orbital 5.0) を行うことにより、各遷移状態を安定化する二次軌道相互作用エネルギーを、摂動論を用いることにより定量化することができる。まず、構造最適化した遷移状態を以下に示した（図 1）。モデル構造を、1-(methylthio)propan-2-one に対するメチル置換リチウムイノラートのオレフィン化によって生じたオキセテン **3** とし、溶媒モデルとしてジメチルエーテルをリチウムに二分子配位させた。

ほかにも、*Z* 体、*E* 体を与える遷移状態をそれぞれ 9 個、7 個もとまった。**TSZ1** は **TSE1** に比べ全電子エネルギー (-12.8 kJ/mol)、エンタルピー (-12.4 kJ/mol) および Gibbs エネルギー (-12.3 kJ/mol) のいずれにおいても大きく安定であり、*Z* 選択的であるという実験結果と一致する。構造的

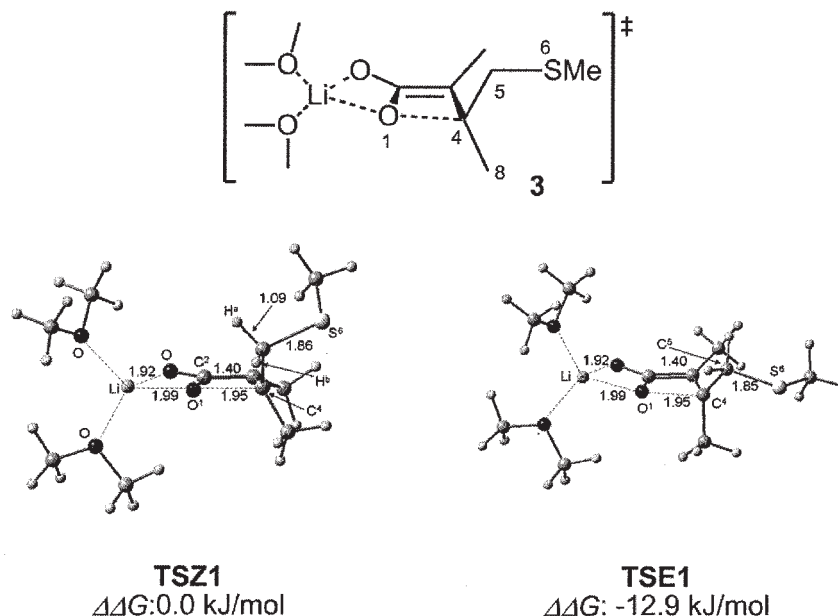


図1 オキセテン開環反応の遷移状態 **TSE1**, **TSZ1** の構造

特徴として、**TSZ1** および **TSE1** では切断される O^1-C^4 結合と C^5-S^6 結合がアンチペリプラナーの関係となることがあげられる。そこで、**TSE1**, **TSE2** のエネルギー差を調べるために、NBO 解析を行った。その結果、図2に示す通り、**A**, **B**, **C** の軌道相互作用のいずれも、**TSE1** に比べて **TSZ1** で安定化が大きく現れた。

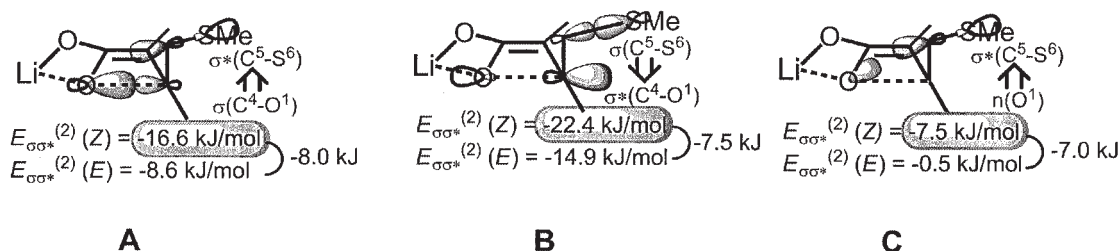


図2 オキセテン開環反応における遷移状態 **TSE1**, **TSZ1** の重要な軌道相互作用

(2) プロスタグランジン D_2 はアラキドン酸から誘導され、アレルギー炎症反応や睡眠に関与する薬学的・生化学的に重要な化合物である。造血器型プロスタグランジン D_2 合成酵素は、近年、補因子であるグルタチオン (GSH) が結合したものについて結晶構造解析が行われた (Inoue, T., et al. *Nat. Struct. Biol.* **2003**, *10*, 291) が、その性質や、プロスタグランジン D_2 生合成の反応(式2)のメカニズムなど不明な点が多い。とくに、触媒ポケットでは、チロシン8と水素結合したGSHが結合しているが、反応に関与するとされるSH基がどのような状態になっているか、また疎水性がどの程度かが明らかになっていない。そこで、H-PGDSのチロシン8 (Tyr8) に対して 244 nm の紫外光を照射した共鳴ラマンスペクトルを測定した。その結果、Y8a, Y7a, Y9a の3種類のバンドが観測された。酵素活性が増大する Mg^{2+} を、金属イオンのない H-PGDS に対して加えると、Y8a のバンドが 1615 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} 低波数側にシフトすることがわかるとともに、 Mg^{2+} /H-PGDS あるいは金属イオンのない H-PGDS に GSH を加えると、 1600 cm^{-1} から 1611 cm^{-1} にシフトすることが分かった。

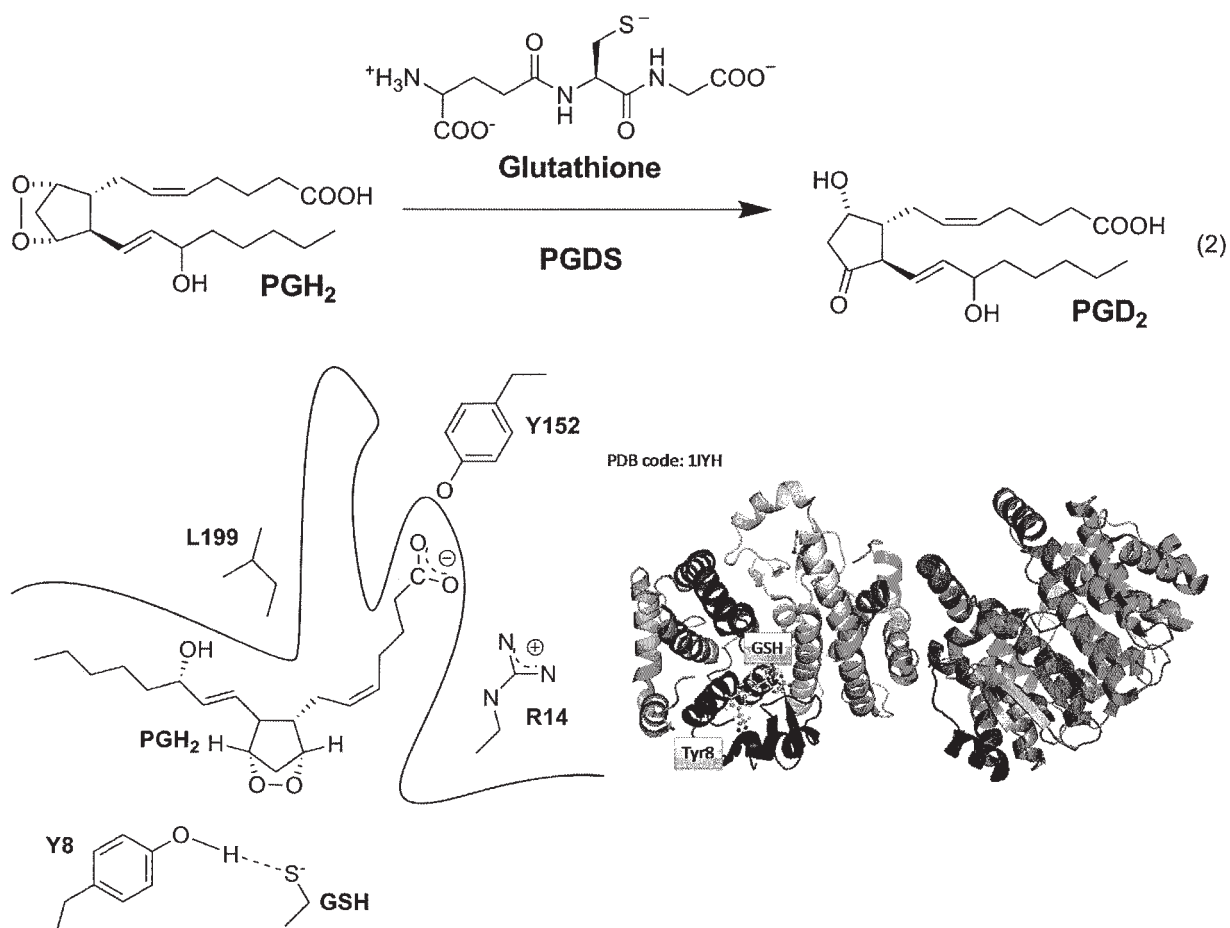
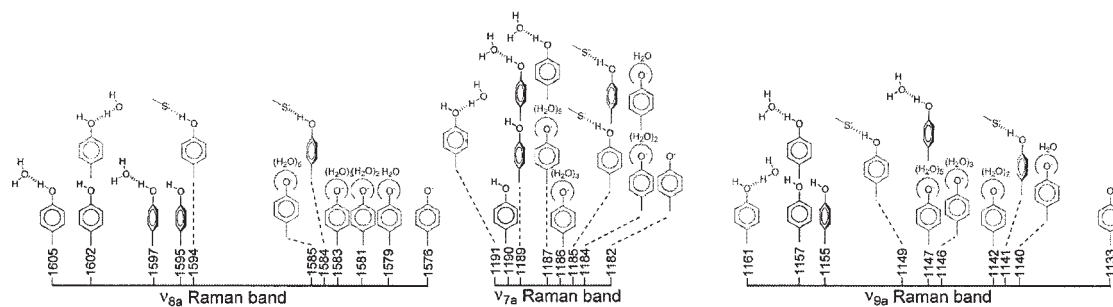


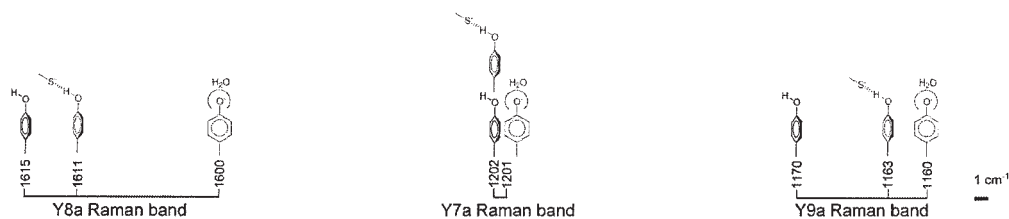
図3 H-PGDS の触媒ポケットと基質 (PGH₂) との相互作用の模式図と結晶構造

以上のことは、Mg²⁺ を H-PGDS に加えることで、H-PGDS のチロシン残基が脱プロトン化されるとともに、GSH を Mg²⁺/H-PGDS あるいは金属イオンのない H-PGDS に加えると、チロシン残基が GSH によってまたプロトン化されることを示している。さらに、B3LYP/6-311+G(d,p) レベルの量子化学計算をモデル化合物である *p*-クレゾールおよび、水和した *p*-クレゾール、また MeS⁻ と相互作用した *p*-クレゾールの調和振動数(スケールファクター: 0.9679 倍)を検討した。その結果、脱プロトン化によって生じる Tyr8 のチロシネートイオンは水和していることが、チロシン水溶液および H-PGDS の Y8a および Y9a ラマンバンドの実験と理論計算の比較で予想される。また、*p*-クレゾールの配座が *in-plane* と *out-of-plane* を比較すると、量子化学計算の結果を見ると、Y8a のバンドでは、*out-of-plane* 配座の振動モードが 7~8 cm⁻¹ だけ低波数側 (たとえば、*p*-クレゾールの *out-of-plane* 配座の振動数は、1595 cm⁻¹) にあることが分かった。このことから、H-PGDS における Tyr8 は、*out-of-plane* 配座であることが推測される。

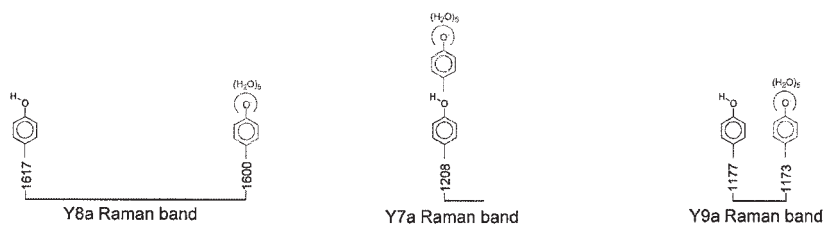
A. Raman bands of *p*-cresol calculated by B3LYP/6-311+G**



B. Raman bands of Tyr8 observed by UVRR spectra



C. Raman bands of aqueous L-tyrosine observed by UVRR spectra



4 発表、出版実績または予定

- ★吉川、森、新藤、*Tetrahedron*, **2009**, *65*, 8832-8838.
- ★森、International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity, 2009 年 7 月、京都 (招待講演)
- ★H. Cho, Y. Iwama, K. Sugimoto, S. Mori, H. Tokuyama, *J. Org. Chem.* 印刷中.
- ★伊藤、原、森、草間、岩澤, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12408-12416.
- ★野内、森、*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4464-4473.
- ★森、野内、16th International Conference on Cytochrome P450, 2009 年 6 月、名護
- ★森、International Symposium of Biomolecular Sciences, 2010 年 8 月、水戸 (招待講演)
- ★落合、野内、森、樋口、14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, 2009 年 7 月、名古屋
- ★内記、山口、高田、高妻、坂田、森、第三回分子科学討論会、2009 年 9 月、名古屋
- ★内田、裏出、森、高妻、*J. Inorg. Biol. Chem.* **2010**, *104*, 331-340.

機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Properties of Functional Materials

○ 田中一義、伊藤彰浩、笛野博之、志津功将、岩原直也、加藤良隆
(京大院工) 佐藤 徹 (京大福井セ)

1. 研究目的、内容

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

カーボンナノチューブや平面グラフェンシート等の低次元炭素材料は、構造因子制御及び化学修飾による機能付加により特異な物性変化を示すことから、次世代エレクトロニクス材料として多くの期待が寄せられている。今年度は、フェニルアセチレンユニットを持つ二次元 π 共役高分子炭素材料、グラフィンシート(図1)に着目した。フェニルアセチレンユニットを持つ一次元のポリマーについては既に多くの報告があるが、この二次元シートについて実験的にその物性を考察することは困難である。そこで本研究では、結晶軌道計算に基づいてシートの電子状態と炭素骨格構造を関連づけて理解し、その物性を理論的に予測することを目標とする。また、有機EL素子の開発において、より高効率で発熱の小さなキャリア輸送材料が必要とされている。エネルギー散逸は、振電相互作用により引き起こされる。有機EL素子のホール輸送材料として用いられるTPDの基本骨格であるトリフェニルアミン(TPA)などの分子における振電相互作用定数を計算し、その結果を振電相互作用密度の概念を用いて解析した。さらに、基底関数の原子まわりの対称性により相殺する成分を除いた簡約振電相互作用密度を定義し、BEDT-TTFに適用した。

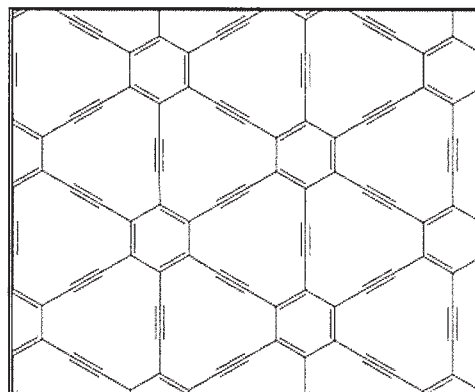


図1 グラフィンシート

2. 研究方法、計算方法

グラフィンシートは、B3LYP/STO-6G 結晶軌道計算に基づいてバンド分散関係と状態密度、及び結晶軌道相などを解析した。計算については CRYSTAL06 program を用いた。振電相互作用密度は、LCAO 波動関数に対しては、原子まわりの基底関数の対称性により積分すると相殺する成分を含んでいる。この相殺する成分により振電相互作用密度の分布は不必要に複雑に見えることがあった。この相殺する成分を除いたものを簡約振電相互作用密度と名付けた。

3. 研究成果

3.1. ホール注入したグラフィンシートの電子状態と構造

グラフィンシートの中性状態と正荷電状態の最適化構造を結晶軌道計算により求め、各々の電子状態につ

いて検討した。中性状態の HO-1、HO、LU、LU+1 バンドは炭素の π 軌道から構成されていた。単位セルに 6 ホール注入した正荷電状態においてはアセチレン部位の炭素から選択的に電子が抜かれ、結合交替は弱まり、いわゆる“逆パイエルス歪み”が見られた。また、正荷電状態のバンドギャップは中性状態のものより小さい値となった。

3.2. 振電相互作用密度解析

3 級芳香族アミンである TPA に於いては振電相互作用密度が中心の窒素原子上に対称的に局在し、そのため相互作用密度が相殺し、このことが小さな振電相互作用定数を与える原因であることがわかった。振電相互作用は、フェニル基で生じており、TPD と比較すると分子サイズが半分であるため、結合上の差電子密度が TPD よりも大きく、結果的に TPA の振電相互作用定数は TPD のそれよりも大きなものとなっている。このことは、分子サイズを適切に増大させていくことで分子内振電相互作用を低減できる可能性を示唆している。ホール輸送材料である CBZ 等の振電相互作用定数の計算ならびに振電相互作用密度解析を HF 法と DFT 法で行い、比較検討した。キャリア輸送材料として用いられるような小さな分子内振電相互作用定数を与えるような系では、どちらの方法を用いても結果に大差がない。この理由を振電相互作用密度解析により議論した。さらに、簡約振電相互作用密度を有機超伝導体である BEDT-TTF に適用した。相殺される成分がのぞかれたことにより、振電相互作用密度解析において本質的な寄与が明瞭になった。

4 発表、出版実績

D. Sakamaki, A. Ito, K. Furukawa, T. Kato, and K. Tanaka, Chem. Commun., 2009, 4524.

A. Ito, D. Sakamaki, H. Ino, A. Taniguchi, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato Eur. J. Org. Chem., 2009, 4441.

H. Ohtani, Y. Hirao, A. Ito, K. Tanaka, and O. Hatozaki, J. Therm. Anal. Cal., 2010, 99, 139.

★T. Sato, N. Iwahara, K. Tokunaga, K. Tanaka, and T. Tanaka, Topics in Catalysis 52, 808(2009).

★K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, Chem. Phys. Lett., 486, 130(2010).

★K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, Chem. Phys., 369, 108(2010).

★K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, Chem. Phys. Lett., 491, 65(2010).

T. Yamada, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, Organic Electronics, 11, 255(2010).

佐藤徹, 日本化学会情報化学部会 Web 誌 CICSJ Bulletin, 27, 131(2010).

B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka and K. Tamao, J. Am. Chem. Soc., 131, 13222(2009).

★T. Sato, K. Tokunaga, N. Iwahara, K. Shizu, M. Uejima, and K. Tanaka, 13th International Congress of Quantum Chemistry, 2009年6月, Helsinki, Finland

★T. Sato, 3rd Japan-Czech-Slovak Symp. on Theoretical and Computational Chem., 2009 年 9 月, Bratislava, Slovak

★H. Fueno, T. Saeki, K. Tanaka, Ab Initio Modelling in Solid State Chemistry 2009, 2009 年 9 月, London, UK.

★酒巻、伊藤、田中、古川、加藤 第 20 回基礎有機化学討論会 2009 年 9 月 桐生

川本、畑、平尾、伊藤、田中 第 20 回基礎有機化学討論会 2009 年 9 月 桐生

★佐伯、大谷、伊藤、田中、波戸崎 第 50 回電池討論会 2009 年 11 月 京都

★加藤、笛野、田中 第 3 回分子科学討論会 2009 年 9 月 名古屋

★庄子、松尾、橋爪、笛野、田中、玉尾 第 56 回有機金属化学討論会 2009 年 9 月 京都

★川端、笛野、田中、梅山、今堀 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポ 2010 年 3 月 名古屋

★佐藤、上垣内、志津、岩原、田中、梶 第 12 回 理論化学討論会 2009 年 5 月 東京

★志津、佐藤、田中, 第 3 回分子科学討論会, 2009 年 9 月 名古屋

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、井田 洋一、成富 佑輔、
山根 努、湊上 壮太郎（横浜市立大学）

1 研究目的、内容

本プロジェクトではタンパク質の動的構造に着目し、全原子分子動力学 (MD) シミュレーションを用いてタンパク質の動的構造を再現・抽出することによって、タンパク質の機能発現メカニズムを原子レベルの相互作用に基づいて解明することを目的とする。具体的な対象として、光シグナルを伝達する光受容タンパク質系「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」と、シグナル伝達の中核を担うカルシウムチャネル「イノシトール三リン酸 (IP_3) 受容体」を取り上げる。

SRII-HtrII 複合体の立体構造はすでに明らかにされているが、シグナル伝達において決定的な役割を果たすと考えられている HtrII の HAMP ドメインの構造は未決定であり、シグナル伝達の詳細な機構はよくわかっていない。そこで、HAMP ドメインの構造を作成の後、HAMP ドメインを含めた SRII-HtrII 複合体のモデル構造を構築し、この系の長時間 MD シミュレーションを行うことによってシグナル伝達機構の解明を目指す。

IP_3 受容体は、 IP_3 がリガンド結合ドメイン (IP_3R_{core}) に結合してその立体構造が変化することによってチャネルが開き、小胞体中に蓄積されたカルシウムイオンを細胞質に放出すると考えられている。しかし、 IP_3 非結合時の IP_3R_{core} の構造が不明であるため、その詳細はわかっていない。そこで、長時間シミュレーションを用いて IP_3 非結合時の構造を予測し、チャネル開閉機構の初期過程を明らかにすることを目指す。

2 研究方法、計算方法

【SRII-HtrII 複合体】SRII-HtrII 複合体の立体構造として基底状態の結晶構造 (PDB ID: 1H2S) を使用した。構造が決定されていない HtrII の HAMP ドメインは、compact 状態と dynamic 状態との間で動的平衡にあり、compact 状態は 4-helix bundle 構造であることが示唆されている。類縁タンパク質 Afl503 の HAMP ドメインの NMR 構造 (PDB ID: 2ASW) が決定されているので、この構造をもとにしたホモロジー・モデリングによって HtrII の HAMP ドメインの compact 状態における構造 (4-helix bundle モデル) を作成した。得られたモデル構造の信頼性を確認するため、Afl503 と HtrII の HAMP ドメインについて 100 ns と 200 ns の MD シミュレーションを実行した。dynamic 状態の構造は不明のため、最もフレキシブルな構造として extended helix モデルを作成した。HtrII の HAMP ドメインの 2 つのモデル構造それぞれを SRII-HtrII 複合体の結晶構造に繋ぎ合わせ、欠失部分を補い、脂質二重膜に埋め込んで系を構築した。系を平衡化した後、4-helix bundle モデルの系は 100 ns の、extended helix モデルの系は 10 ns $\times$ 3 回の MD シミュレーションを実行した。

【 IP_3 受容体】構造未知である IP_3 非結合時の IP_3R_{core} の構造を予測するため、 IP_3 結合時の構造 (PDB ID: 1N4K) から IP_3 を取り除き、水中における MD シミュレーションを 200 ns $\times$ 2 回実行した。同時に、 IP_3 非結合時の予測構造として、ヒンジ運動の方向に大きく構造変化させたモデル構造 (ヒンジ角 180 度) を作成し、50 ns $\times$ 2 回の MD シミュレーションを実行した。

3 研究成果

【HAMP ドメインのモデリングと検証】Afi503 の HAMP ドメインの MD シミュレーションを行ったところ、図 1a に示したように NMR 構造が安定に維持された。一方、HtrII の HAMP ドメインの MD シミュレーションでは、ヘリックス領域 (AS1 と AS2) はモデル構造を安定に維持したが、コネクタ領域はモデル構造から大きく変化した。しかし、平衡状態に達した後のコネクタ領域の揺らぎは Afi503 の場合と同程度であることから (図 1b)、モデル構造は MD シミュレーションによって安定な平衡構造へと最適化されたと考えられる。よって、SRII-HtrII 複合体の作成にはこの平衡構造を使用した。

【SRII-HtrII 複合体の MD シミュレーション】SRII-HtrII 複合体の 2 つのモデルの MD シミュレーションを行ったところ、いずれのモデルにおいても膜貫通部位は安定であった。一方、HtrII の HAMP ドメインは、4-helix bundle モデルでは安定であった (図 2a) が、extended helix モデルでは構造が大きく揺らいでいた (図 2b)。HAMP ドメインの運動性の実験データとの比較から、4-helix bundle モデルは compact 状態と整合的であり、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。一方、dynamic 状態は 2 つのモデルの中間的な構造をとっていると予想される。

【IP₃ 非結合時の IP₃R_{core} の構造予測】IP₃ 結合時の構造から IP₃ を取り除いたところ、2 つのドメインからなる IP₃R_{core} はドメインのヒンジ運動とツイスト運動による構造変化を示し、1 つの構造で安定することはなかった。一方、予測構造の MD シミュレーションでは、ヒンジ運動によってヒンジ角が緩和し、ドメイン間相互作用の形成に伴い IP₃ 結合時より 25 度ほど大きい 115 度前後で安定した。ドメイン間の相互作用には多様なパターンが観察されることから、IP₃ 非結合時の IP₃R_{core} には複数の安定構造が存在し、それらの間を主にツイスト運動によって遷移していると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★K. Nishikata, S. Fuchigami, M. Ikeguchi, and A. Kidera, BIOPHYSICS 6, 27-36 (2010).
- [2] ★西方、渕上、池口&木寺、「HAMP ドメインの分子動力学解析：電子スピン常磁性共鳴のデータを満足する 4-helix bundle 構造」、日本生物物理学会第 47 回年会、2009 年徳島。
- [3] ★西方、渕上、池口&木寺、「HAMP ドメインの分子動力学解析」、蛋白研セミナー、2010 年横浜。
- [4] ★井田、渕上、池口&木寺、「IP₃ レセプター・リガンド結合コアの IP₃ 非結合時分子動力学シミュレーション」、蛋白研セミナー、2010 年横浜。

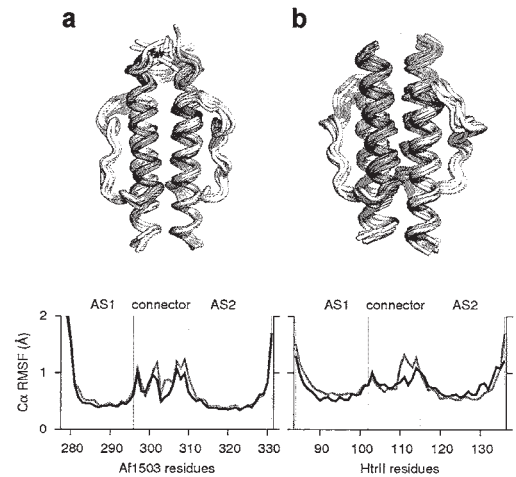


図 1. HAMP ドメインの構造の重ね合わせと平衡揺らぎ RMSF : (a) Afi503 (b) HtrII

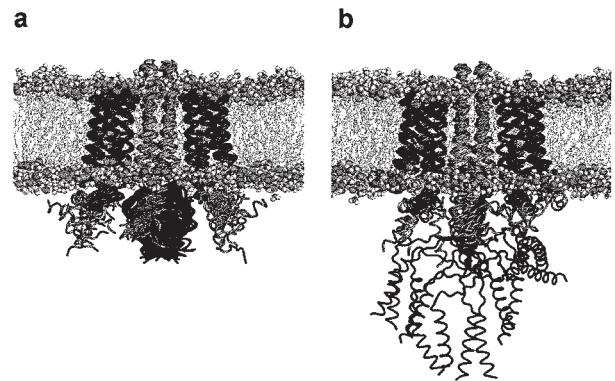


図 2. SRII-HtrII 複合体の構造の重ね合わせ。赤: SRII; 緑: HtrII の膜貫通部位; 青: HAMP ドメイン: (a) 4-helix bundle モデル (b) extended helix モデル

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

Quantum-Chemical Calculation for Ground and Excited Electronic States and Molecular Properties of Molecules Containing Heavy Elements

○波田雅彦、本田康、山木大輔、阿部穰里、谷村景貴、松本登行、
清野淳司、上杉亘、剣持祐介（首都大学東京）

1 研究目的、内容

基底・励起電子状態の高精度・大規模計算プログラムを開発・導入し、それらを必要とする応用的テーマを行う。また、相対論的量子化学の方法論の整備も進める。具体的研究内容は以下の通りである。

- 1 4成分 Dirac 法と等価な 2 成分無限次 FW 法を多電子系に適用する。
- 2 開殻系の常磁性 NMR に関する計算と解析を行う。
- 3 分子の円二色性および磁気円二色性の理論的予測に関する研究を実施する。

2 研究方法、計算方法

1 については HONDO ベースの自作プログラム、2、3 については Gaussain03 ベースの自作プログラムをそれぞれ用いて計算を行った。

3 研究成果

無限次 DKH 法による核磁気遮蔽定数計算手法の開発

我々はこれまで 4 成分 Dirac 法とほぼ等価な 2 成分相対論法の開発を行ってきた。本研究では無限次 DK 法による任意の磁氣的物性計算が可能となるハミルトニアン¹の生成を行い、その応用として核磁気遮蔽定数の計算を行った。本研究では、磁場²に由来するベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を含む多電子系の電子状態ハミルトニアン $h_{\pm}^{V+A}$ を生成するため、磁場下の多電子系 4 成分 Dirac ハミルトニアン H_D^{V+A} を無限次 DK 変換(U_{IODK})によってブロック対角化し、元の Dirac ハミルトニアンと殆ど等価な 2 成分ハミルトニアンを得た。

$$H = U_{IODK}^\dagger H_D^{V+A} U_{IODK} = \begin{pmatrix} h_+^{V+A} & 0 \\ 0 & h_-^{V+A} \end{pmatrix}$$

$$H_D^{V+A} = \begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{A}) \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{A}) & V - 2c^2 \end{pmatrix}$$

表 1 に希ガス原子の核磁気遮蔽定数計算の結果を示す。計算手法は様々な 1 電子項と 2 電子項を組み合わせた理論を用い、参照となる 4 成分 Dirac-Coulomb 法(DC)との比較を行った。この結果から非相対論(NR/C)、2 次の DK 法(DK2/C)、IODK/C の 1 電子項の違いによる効果は比較的大きいことが確認された。つまり DK2/C のような頻繁に用いられている 2 成分相対論法においても DC との誤差は Rn で約 9.6%あるが、IODK/C では約 1.1%と大きく改善される。一方、この系における 2 電子相対論補正による効果はほとんど見られなかった。

表 1 希ガス原子における核磁気遮蔽定数(ppm).*

1電子項 2電子項		NR /C	DK1 /C	DK2 /C	IODK /C	IODK /BP	IODK /FW	IODK /IODK	DC
He	2	59.89 (0.03)	60.02 (-0.18)	59.95 (-0.07)	59.95 (-0.06)	59.95 (-0.06)	59.95 (-0.06)	59.95 (-0.06)	59.91
Ne	10	552.276 (0.86)	568.756 (-2.10)	558.074 (-0.18)	557.216 (-0.03)	557.257 (-0.04)	557.256 (-0.03)	557.256 (-0.04)	557.06
Ar	18	1237.66 (2.55)	1331.14 (-4.81)	1268.42 (0.13)	1267.78 (0.18)	1267.93 (0.17)	1267.92 (0.17)	1267.92 (0.17)	1270.02
Kr	36	3245.66 (8.94)	3983.75 (-11.77)	3505.68 (1.65)	3558.01 (0.18)	3558.56 (0.16)	3558.42 (0.17)	3558.47 (0.17)	3564.37
Xe	54	5642.41 (18.86)	8274.00 (-18.98)	6642.63 (4.48)	6936.21 (0.26)	6936.67 (0.25)	6936.29 (0.26)	6936.53 (0.25)	6954.23
Rn	86	10728.60 (45.79)	27133.21 (-37.10)	17900.44 (9.55)	20024.63 (-1.18)	20001.71 (-1.06)	20012.71 (-1.12)	20013.61 (-1.13)	19791.05

*()内の数値は DC 法からの誤差を%で表している。

ヘムに配位するシアニドの ^{13}C -NMR 常磁性シフトの解析

ヘム鉄周辺の配位環境を研究する上で常磁性 NMR は極めて有効な観測方法であり、シアニドはその良いプローブである。これまでに我々は、ヘム鉄に配位したヒスチジン(鉄近接 His)周辺の水素結合を考慮したモデルについて量子化学計算を行い、常磁性シフトの解析を行ってきた。その結果、同一の水素結合様式を持ちながらシフトが大きく異なる系があり、構造の変化・他の近接残基との水素結合等の考慮の必要性が明らかになった。本研究では、近接残基の影響を解析するために His 周辺水素結合だけでなくシアニド周辺の水素結合も考慮した量子化学計算を行い、各水素結合の常磁性シフトへの影響を解析した。

その結果、鉄近接 His 周辺に弱い水素結合をもつ系・強い水素結合をもつ系の両方で、鉄近接 His 周辺とシアニド周辺の水素結合を考慮することにより、実験のシフトの順番を再現した。Cyt-c と Mb では分子モデル 1・2・3 でシフトの順番は変動せず、両者の差はそれぞれ 290, 310, 350ppm とほぼ一定であった。これは両者のシフトの差は本体の構造に起因することを示唆している。一方、HRP、ARP、RHO の場合は、図 1 右に示すように、モデル 3 で HRP と ARP が逆転しており、シアニド周辺の水素結合がシフトに影響を与えていることを示している。

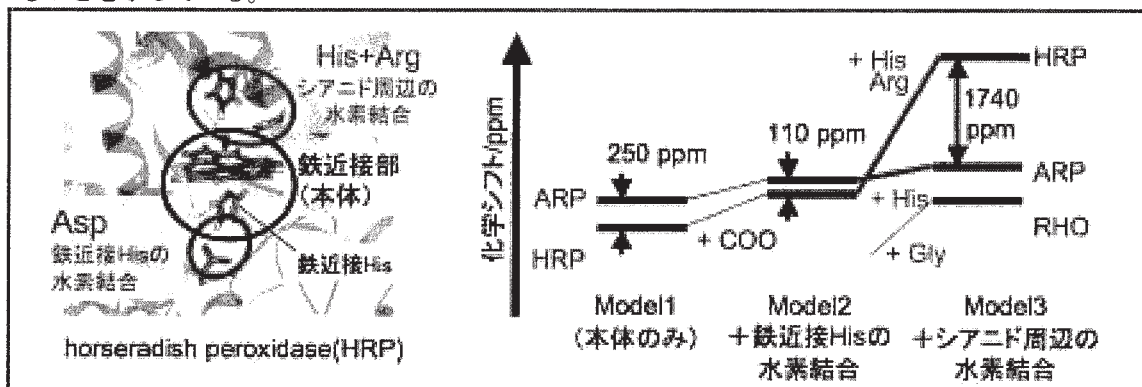


図 1 horseradish peroxidase (HRP)のヘム周辺構造(左)と常磁性シフトの計算値のモデル依存性(右)

YbLi 光会合メカニズムに関する理論的研究

1 μK 以下の超低温に冷却された原子集団では、B-E 凝縮等の様々な量子現象が巨視的レベルで現れる。本研究の対象である YbLi も新たな量子現象を示すことが期待され、超低温での YbLi 分子の合成が重要視されている。その有効な合成法の一つに、Yb 原子団と Li 原子団を超低温で同時に捕獲し、一方の原子を励起させて励起状態で分子結合を形成させた後に基底状態の YbLi 分子を生成する方法があるが、その初期情報として、最適な励起波長や、励起経路を推測するための量子化学計算が重要である。そこで相対論量子論を用いた YbLi 分子の基底・励起状態における精密なポテンシャル曲線を描き、各状態の分光学的定数を求めた。

まず励起状態や SO 相互作用は記述できないが高次の電子相関を考慮できる CCSD(T)法と本研究で用いる CASPT2 法を用いて SO 効果を見逃した基底状態での分光学的定数を計算した。その結果、平衡核間距離は 3.535 $\text{\AA}$ (CASPT2), 3.541 $\text{\AA}$ (CCSD(T))、解離エネルギーは 1377 cm^{-1} (CASPT2), 1531 cm^{-1} (CCSD(T))となり、良い一致を示した。図 2 に、SO-CASPT2 法を用いて計算した励起状態を含むポテンシャル曲線を示す。Yb の励起状態に解離する分子励起状態では、SO 相互作用の影響で 2 つの極小を持つポテンシャルができることがわかった。また Yb と Li を十分に離すと、Yb および Li 原子の励起エネルギーの実験値を 3%以内で再現することが分かり、このポテンシャル曲線の精度が良好であることを確認できた。

4 発表、出版実績または予定

- [1] T. Yoshizawa, M. Hada, *J. Comp. Chem.*, **30**, 2550-2566, 2009.
- [2] T. Kurahashi, M. Hada, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12394-12405, 2009.
- [3] N. Miyake, D. Yamaki, M. Hada, *AIP Conf. Proc.*, in press.
- [4] D. Yamaki, M. Hada, *AIP Conf. Proc.*, in press.

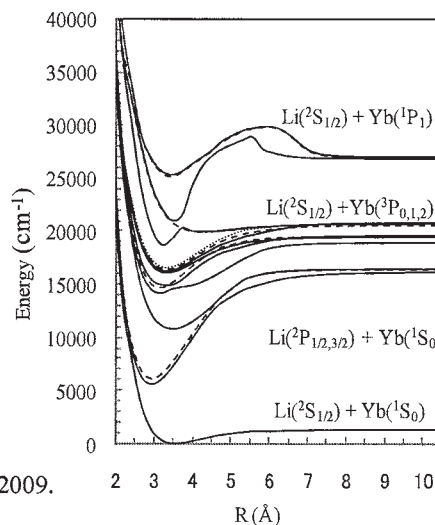


図 2 YbLi ポテンシャル曲線

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 (大阪大学)

1 研究目的、内容

2001年に2次元BNC構造において、BN領域とC領域を分けるストライプ構造を導入すると、C領域がスピンの分極することが報告された。しかしながら、2次元BNC構造の両端をグラフェンで接合した際に、スピンの分極するのか、あるいは、電流を流した際に、スピン偏流を得られるのかについては、未だ分かっていない。電極で挟んだ状況でもスピンの分極を維持し、より多くのスピン偏流を得ることは、スピン伝導特性を用いた応用的な側面からも重要であると考えられる。そこで、本研究ではストライプ構造を持つBNC構造を持つBNC構造について幾つかの電子状態計算を行い、ストライプ構造がBNC構造のスピンの分極に与える影響について考察した。そして、電子状態計算の結果に基づいてスピン偏流が大きく得られると推測されるBNC構造について、グラフェンで両端を接合した構造を設定し、スピン依存量子輸送特性を調べた。ストライプ構造の変化やC領域間距離の変化がスピンの分極に与える影響を調べたところ、より狭いC領域がBN領域に挟まれて、孤立した構造を持つほど、スピンの分極は大きくなることが分かった。また、BNC構造におけるスピン依存伝導特性について第一原理電子輸送特性計算法を用いて調べたところ、BNC構造が高いスピン依存伝導特性を示すことが分かった。

2 研究方法、計算方法

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

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

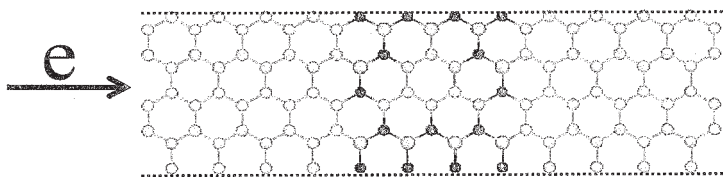


図1 計算モデル。薄青丸はB原子、濃青丸はN原子、緑丸はC原子。両端はジェリウム電極を表す。

図 1 に、計算に用いたモデルを示す。BNC 構造は両端をグラフェンで挟まれ(G/BNC/G 構造)、さらにそれらが金の jellium 電極で挟まれている。計算モデルは、端の C 原子と jellium 表面の距離が 0.72a.u.になるように電極で挟んだ。

3 研究成果

G/BNC/G 構造のフェルミレベルにおけるスピン輸送特性を表 1 に示す。この結果より、G/BNC/G 構造の 1 本目のチャンネルが高いスピン依存伝導特性を示すことが分かる。BNC 構造のエネルギー構造を調べると、フェルミレベル近傍に存在する波動関数は 2 本あった。これらの波動関数が、フェルミレベル近傍に存在する事を考慮すれば、G/BNC/G のスピン伝導におけるチャンネル数は 2 本になるべきである。しかしながら、伝導計算で得られるチャンネル数は 1 本となる。G/BNC/G のフェルミレベル近傍に存在する波動関数を詳しく調べると、BNC 構造付近で縦方向のバンチを持つ波動関数と、横方向のバンチを持つ波動関数であった。図 2 に、左側電極から入射してくる電子の電子密度分布を示す。グラフェンから BNC 構造に電子が入ってくる際には、縦方向のバンチを持つ波動関数が伝播に関わる。BNC 構造におけるチャンネルへの伝播を考えると、縦方向のバンチを持つチャンネルが寄与してくる。縦方向のバンチを持つ波動関数に伝わる際には、波動関数の大きな変化は要求されない。一方、横方向のバンチを持つ波動関数に伝わる際には、波動関数は大きく変化しなければならない。したがって、表 1 で示すチャンネル 1 本は、縦方向のバンチを持つ波動関数が対応している事になる。

G/BNC/G のスピン伝導の議論から、BNC 構造の炭素領域における化学結合が、スピン伝導を実現する上で重要な役割を果たす事が分かった。これらの結果より、ボトムアップで合成される炭素系分子と、分子の持つスピンを両者応用する事で、従来の考え方に無い、新たなスピンフィルター機構が生まれる可能性が示された。

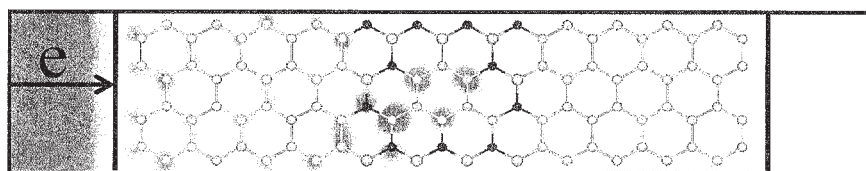


図 2 左側電極から入射した電子の電子密度分布。色の濃い部分の電子密度が高い。

表 1 G/BNC/G 構造のコンダクタンスとチャンネル伝導度。

	Up spin	Down spin
Conductance	0.308	0.008
1 st channel	0.008	0.008
2 nd channel	0.000	0.000

4 発表、出版実績または予定

★Tomoya Ono: First-principles study of leakage current through a Si/SiO₂ interface, *Phys. Rev. B*, **79**(19), 195326 1-5, (2009); ★Shoichiro Saito, Takuji Hosoi, Heiji Watanabe, and Tomoya Ono: First-principles study to obtain evidence of low interface defect density at Ge/GeO₂ interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, **95**(1), 011908 (2009); ★Shoichiro Saito, Tadashi Ota, Jun Otsuka, and Tomoya Ono: Electronic Polarization of AlN Nanotubes: A First-Principles Study Using Wannier Functions, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **6**(12), 2624-2628, (2009); ★Tomoya Ono, Kikuji Hirose and Hidekazu Goto: Real-Space Calculation Procedures for Electron Transport Properties of Nanostructures - Overbridging Boundary-Matching Method and Impulse-Response Method -, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **6**(8), 1789-1807, (2009); ★Shigeru Tsukamoto, Yoshiyuki Egami and Tomoya Ono: Ballistic Electron Transport through Atomic Nanowires, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **6**(12), 2521-2544, (2009).

Flexibility の異なる 2 つの物質の界面の第一原理計算による研究 First principles studies on interfaces between different flexibility materials

○ 白石賢二（筑波大）、山本修司（筑波大）、村口正和（筑波大）

1 研究目的、内容

Flexibility(自由度)が大きく異なる 2 つの物質から構成される界面は通常の固体界面とは本質的な相違がある。それは Flexibility の大きな物質側は構造変化が起こりやすく、エネルギー散逸や配置のエントロピーの効果が強く出現するのに対し、Rigid な物質側は構造変化が少なく、これらの効果は小さい。このためこれらの界面に特徴的な界面ダイナミクス、電子ダイナミクス、さらにはエネルギー散逸現象が期待されるが、これらの研究は殆ど未踏の状態である。本研究では Flexibility が大きく異なる 2 つの物質から構成される界面に特異な物性を理論計算によって明らかにし、界面物理学・界面化学に新しい展開を与えると同時に、これらの界面を今後の社会基盤として必要不可欠な環境にやさしいデバイスの構成単位として展開するための技術指針を獲得する。

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 T A P P コードを中心に用いた。

3 研究成果：

3.1 次元の異なる系から構成される界面の電子物性

二次元電子ガス/量子ドット界面には電子の動きやすい 2 次元電子ガスと電子の動きにくい量子ドットの界面とみなすことができ、電子に対するフレキシビリティの異なる界面であるということが出来る。我々は大規模第一原理計算によって直径 5nm のシリコンドットの計算を行い、Charging Energy は 0.1eV 程度あるのに対し、エネルギー準位間隔は 0.5meV 以下程度となることがわかった。この結果は、直径 5nm のシリコンドットも連続的エネルギー準位を持つため、トンネルに必要な共鳴条件が常に成立しているため、トンネルを共鳴条件とは別のファクターが支配することがわかった。次元の異なる系から構成される界面においては、低次元系から高次元系への電子移動は、無理なく起こるのに対し、高次元系から低次元系への電子移動する際には、高次元系中の電子波動関数とその形状を低次元系に合わせる必要がでてくると考えられる。これも高次元系では電子に対する Flexibility が高いのに対し、低次元系ではそれが低いことがその原因である。模式図を図 1 に示す。つまり、2 次元電子ガス内において電子が波束的になるときはじめてトンネル現象が起こると考えられる。これらの理論予測を確認するために実験を行ったところ、直接トンネル現象では出

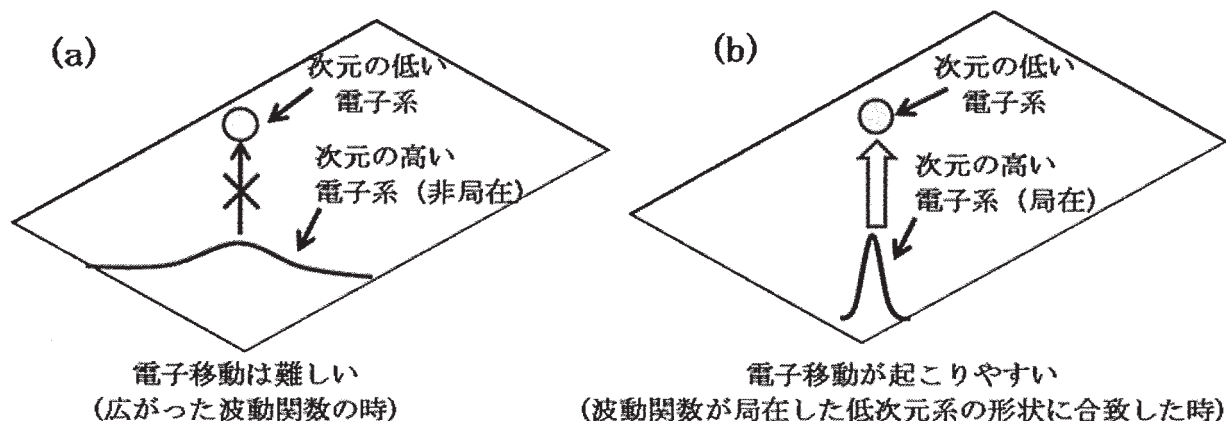


図1：電子の Flexibility の相違と電子移動のしやすさとの関係。(a)電子の Flexibility の高い高次元系から電子の Flexibility の低い低次元系へは電子移動は難しい。(b)電子移動が起こる際には高次元系の波動関数が低次元系の形状に合致するように局在する必要がある。

現するはずのない温度依存性が明確に観測されることを明らかにし、理論計算による新しいトンネル機構が実現していることを示すことができた。

4 発表、出版実績または予定

【出版実績】

- Sakurai Y, Iwata J, Muraguchi M, Shigeta Y, Takada Y, Nomura S, Endoh T, Saito S, Shiraishi K, Ikeda M, Makihara K, Miyazaki S, “Temperature Dependence of Electron Tunneling between Two Dimensional Electron Gas and Si Quantum Dots”, Japanese Journal of Applied Physics 49, 014001, 2010.
- Sakurai Y, Nomura S, Takada Y, Iwata J, Shiraishi K, Muraguchi M, Endoh T, Shigeta Y, Ikeda M, Makihara K, Miyazaki S, “Physics of Nano-contact Between Si Quantum Dots and Inversion Layer”, ECS Transactions 25, 463-469, 2009.

【発表（招待講演のみ）】

- S. Nomura, Y. Sakurai, Y. Takada, K. Shiraishi, M. Muraguchi, T. Endoh, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, “Physics of Nano-contact between Si Quantum Dots and Inversion Layer”, 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria.
- 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?」、2009 年春季第 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、つくば市 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
- 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 -」、2009 年春季第 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、つくば市、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
- 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」、2009 年春季第 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、つくば市、 2009 年 3 月 30 日 -4 月 2 日

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をもたれている。本研究では、広い温度・圧力領域で原子レベルの静的・動的構造を調べ、上記のような相転移の可能性や物性変化を明らかにする。

本年度は、高密度アモルファスシリコン(HDA Si)の電子状態を密度汎関数に基づく第一原理計算により詳細に調べた。

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 HDA Si の電子構造の詳細を調べた[2]。

通常のアモルファス Si である LDA Si は、基本的に四配位の四面体ネットワーク構造から成る。一方 HDA Si ではそのネットワーク構造が大きくひずんでおり、四配位も若干残っているものの、平均として五配位構造を持つ。そのため、HDA Si の DOS は金属的な振る舞いを示す[2]。特に、四面体構造から大きくずれて五配位となっている原子に対する局所 DOS は、自由電子のそれに近い (図 1(b))。また四配位の原子における局所 DOS でも、フェルミレベルで dip はあるものの、エネルギーギャップは消失していることがわかった (図 1(a))。

電子密度の空間分布からも、HDA Si は LDA Si と比べてより金属的であることがわかる。LDA Si では原子間ボンド近傍に電子が集中して共有結合を形成しており、電子密度の低い領域が数多く確認できる (図 2)。一方それに比べ、HDA Si では電子がより系全体に広がっており、伝導性が高いことが示唆される。実際、HDA Si が金属的であることは実験でも確認されている[3]。本計算から、配位数のわずかな上昇が、アモルファス Si の電子構造に大きな影響を与えることが明らかになった。

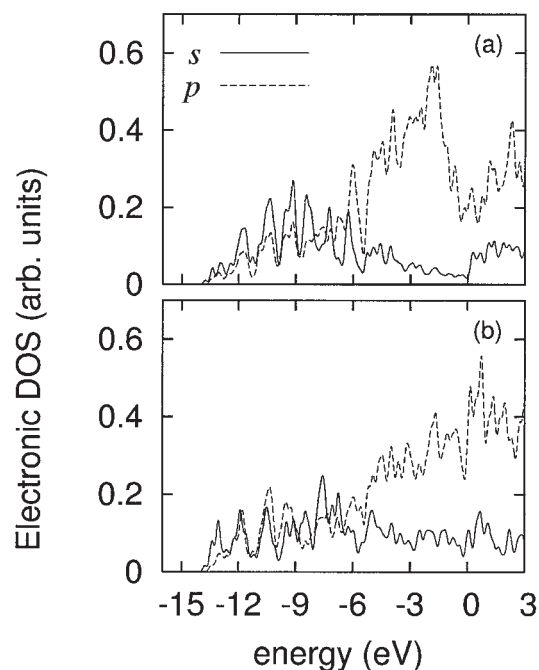


図 1 : (a) 四配位原子と(b)五配位原子に対する HDA Si の局所状態密度(DOS). フェルミレベルは 0eV に設定.

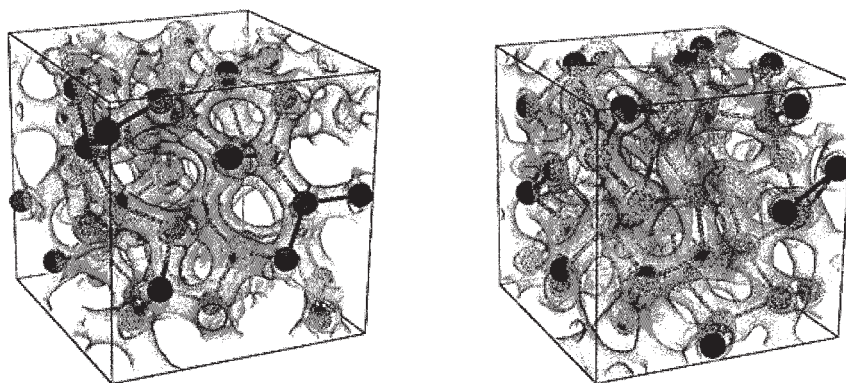


図 2 : LDA Si (左) と HDA Si (右) の電子密度空間分布

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).

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、吉崎亨、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發展により、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(SOI)をも考慮した計算手法を開発した。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。

2 研究成果

孤立した鉄鎖および白金表面に担持した鎖

孤立したクラスタはそのクラスタが小さければ比較的扱い易いが、基板を顕に導入するとクラスタは、周期性のある基板と周期性がないクラスタが混在し、計算手法からみると計算資源を必要とする系となってくる。そこで、3次元空間で周期性を残した系を扱うことをまずは考えて研究に取り組んだ。2002年に発表された白金微斜面(997)上にコバルト鎖を作製した Gambardella らの実験を皮切りに、表面ナノ構造磁性体の研究が盛んになり、我々のグループでは基板上に導入された構造の磁気異方性についての研究を行ってきた。具体的には、白金表面 Pt(111)に鉄鎖を置いたときの、磁気異方性を調べた。孤立した鉄鎖は、鎖方向に磁気異方性をもっており、図1にも示すようにその異方性エネルギーは、鉄1原子当たり数 meV である。原子間距離が 5.2a.u.(2.7 Å)のときに最大値をもち、磁気異方性の距離依存性は、軌道磁気モーメント差とよい対応関係があることが得られた。後者の性質は、ブルーノの関係と呼ばれるものであり、鉄単体の系においてはよく成立することが知られている。最大値となる原子間距離は、fcc 金属基板の(111)表面に限定すると、白金 Pt(111)表面に担持した鎖の系に対応したものである。フェルミ準位付近の電子状態を解析することにより、

磁気異方性に極大値をもつことの理由を明らかにすることができた。鎖が Pt(111) 表面に担持された場合については、孤立した場合と同様に異方性が鎖方向であることが明らかになった。このとき、表面構造の緩和効果を調べた結果、構造の異方性が助長されることにより電子構造および磁性原子から作られる軌道が異方性を増すことを通して、磁気異方性が 2 倍近くに増大することが明らかになった。

このような経験から表面での構造緩和を

行い磁気異方性エネルギーの見積りを行う必要があることが明らかになった。微斜面の段差端に鎖が安定的に担持される実験的な事実を仮定してそのときの磁気異方性エネルギーについても解析を進めている。微斜面 Pt(664)を採用し、構造最適化前と構造最適化後の磁気異方性エネルギーを計算し、構造最適化後の異方性の結果は、実験的な事実とよく一致することを見出している。また、その得られた異方性の方向は、孤立した鎖方向とは直交した表面内に近い方向であり段差端の白金と鎖の鉄との強い結合により、磁気異方性が大きく変化したことが明らかとなりつつある。このような計算結果をもとに、フェルミ準位付近の電子状態を詳細に解析することによりその起源を理解することに成功し、磁気異方性における物質設計に向けた手がかりを得たことになってゆくであろう。

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孤立鉄鎖および白金基板上の鉄鎖へ適用した。構造の最適化により磁気異方性は、大きく変化する場合がありますが明らかとなった。白金微斜面(664)の段差端へ担持した鉄鎖の計算においては、基板と鎖の結合により磁気異方性が大きく変化的ことが明らかになるとともに、実験結果を再現する異方性を得ることに成功した。

3 発表、出版実績または予定

(発表) (★) **T. Oda** and **M. Tsujikawa**, "Magnetic anisotropy and its finite electric field effect in the nano-structures of Fe-Pt system", International Conference on Magnetism 2009 (ICM2009), Congress Center, Karlsruhe (Friedrich Weinbrenner Hall), Germany, July 28th 2009, oral presentation. (その他 10 件); (出版実績) **M. Tsujikawa** and **T. Oda**, Finite electric field effects in the large perpendicular magnetic anisotropy surface Pt/Fe/Pt(001): a first principles study, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 247203(1-4).; **I. Hamada**, **T. Oda**, **N. Suzuki**, and **H. Katayama-Yoshida**, Variational Density-Functional Perturbation Theory with Ultrasoft Pseudopotentials, *J. Comput. Theor. Nano.*, **6** (2009) 2550-2558.; (★) **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). (★) **M. Tsujikawa** and **T. Oda**, Electronic Structure and Magnetic Anisotropy in Iron Chains from a First-Principles Study, *J. Comput. Theor. Nano.*, **6** (2009) 2597-2602.; (★) **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.*, **6** (2009) 2603-2607.

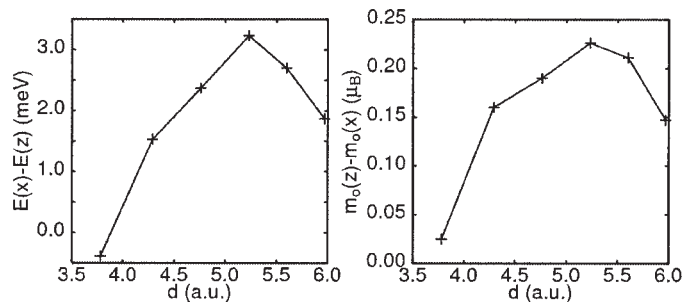


図 1 : 孤立鉄鎖における磁気異方性エネルギーおよび軌道磁気モーメント差の原子間距離依存性 (鎖が伸びる方向を z 軸とした)

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、GUO, Hao、BURRI, Raghunadha Reddy、西原 泰孝、二島 渉、桜庭 俊、田口 淳子、原田 隆平、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。本申請課題では、次の目的で分子機能解明を目指した研究を行う。

[目的 1] ウィルスの先端蛋白質の脂質二重膜貫通シミュレーションによる感染初期過程の原子レベルでの解明。昨年度までに大腸菌に感染する際にウィルスである T4 ファージが、先端にある蛋白質 gp5 の 3 量体を細菌表面の外膜(脂質二重膜)に貫通させる過程を計算機上に再現することに成功した。現在、回転推進力の違いによる膜の応答の違いを解析中であり、平成 21 年度にもこれを継続し、年度末までに完了する予定である。

[目的 2] 細胞膜の突起構造形成メカニズムの解明。IRSp53 の N 端に存在する I-BAR ドメインは、ほぼ直線状の構造を有し、球状リポソームを内側に変形させることから細胞膜の突起構造の形成に関わっている。脂質膜への I-BAR ドメインの結合および膜変形過程を計算機上に再現し、原子レベルでのメカニズムを明らかにする。

[目的 3] 多自由度複雑系である蛋白質の自由エネルギー地形を予備的な粗視化シミュレーションと完全に独立な多数の分子シミュレーションを用いて計算する手法の開発とその応用。蛋白質機能メカニズムを解明するためには、多数のエネルギー準安定状態が存在する自由エネルギー地形を正確に求める必要がある。近似レベルの異なる 2 つのモデルを用いることにより、広範囲の自由エネルギー地形を効率的に探索できる計算手法を開発し、グルタミン結合蛋白質のグルタミン結合過程解明に用いる。

本プロジェクトで注目しているのは、実時間でミリ秒オーダーの生命現象であるが、現状で 100 万原子を対象とした場合、計算可能であるのはナノ～サブマイクロ秒オーダーの時間スケールである。ギャップを埋めるアプローチとして、目的 1,2 では現象を誘起する摂動を与え、現象が起こりやすい初期条件から計算することにより現象の解明を目指している。また、目的 3 では、ダイナミクス情報を無視する代わりに、自由エネルギーエネルギー的な評価を高精度で行う。

本年度は主に大きな研究成果が得られた、上記[目的 2]を中心に報告する。

2 研究方法、計算方法

細胞膜の突起構造形成メカニズムの解明

IRSp53 の N 端に存在する I-BAR ドメイン (図 1) は、 α -ヘリックスで構成される二量体を形成する。二量体は、ほぼ直線上の構造を有し、球状リボソームを内側に変形させ陥入構造を作り出すことから、細胞膜の突起構造を誘起し葉状仮足や糸状仮足の形成に関わると考えられている。膜結合および変形過程のメカニズム解明を目指し、I-BAR ドメイン二量体、脂質、イオン、水からなる系を構築し、脂質膜に対する I-BAR ドメインの配向、距離が異なる複数の条件下で 100 ns の分子動力学計算を行った。脂質膜は、I-BAR との結合が報告されている実験に合わせ、DOPC:DOPE:DOPS (4:4:1、図 2) により構成し、水溶液は 0.1 M KCl、力場は CHARMM22 (タンパク質) と CHARMM27 (脂質) を使用した。計算には汎用分子動力学ソフトウェアである NAMD を用いた。



図 1 I-BAR ドメインの単量体 (左) 二量体 (右) 構造

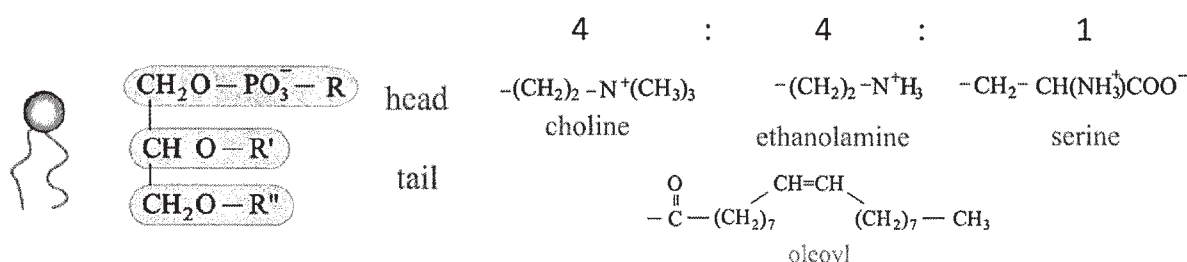


図 2 膜を構成するリン脂質の種類と組成比

3 研究成果

細胞膜の突起構造形成メカニズムの解明

脂質膜に対する初期の配向が異なる 3 つの条件下で、I-BAR ドメインの脂質膜への結合を観測した。一例を下図 3 に示した。図のように、I-BAR ドメインは、二量体末端近傍から脂質膜に結合し、徐々に脂質膜に結合する残基が増加し、二量体全体が結合する。次頁図 4 に脂質膜の曲率の時間変化を示した。図 3 と同



図 3 I-BAR ドメイン二量体の脂質膜への結合

じトラジェクトリであり、約 30 ns で I-BAR ドメイン二量体全体が脂質膜に結合する。I-BAR が結合していないトラジェクトリと比較して、I-BAR 結合後に脂質膜の曲率が上昇し、高い曲率を維持している。以上のように I-BAR ドメイン二量体の脂質膜への結合、脂質膜の曲率の上昇をシミュレーションにより再現し、本計算が実験と同様の結果を得ることを確認した。

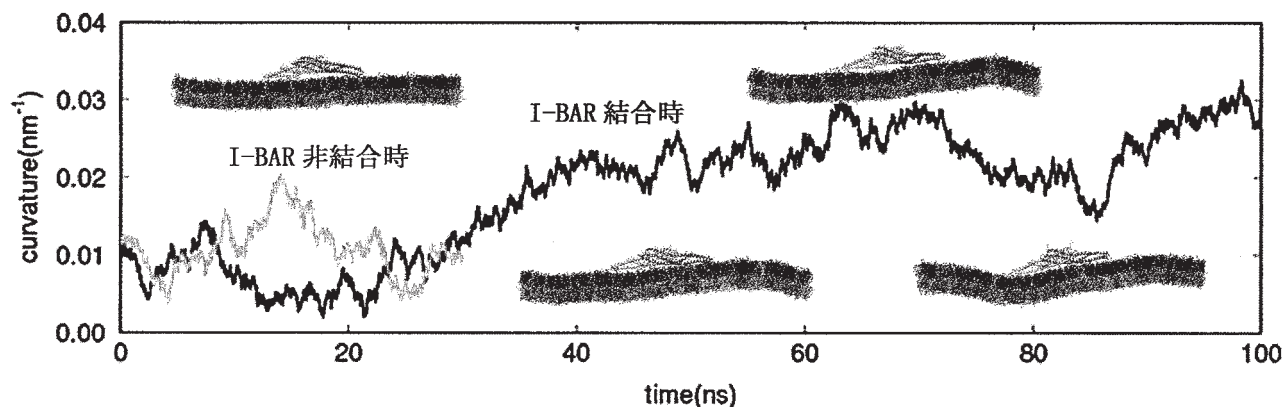


図4 I-BAR ドメイン結合時と非結合時における脂質膜の曲率の比較

I-BAR ドメインの脂質膜結合に関する興味深い計算結果として、異なる部位（残基）から結合を開始したにも関わらず、二量体全体が脂質膜に結合している状態では、脂質膜に対して I-BAR は同じ配向を持ち、かつ、共通の残基が結合することが挙げられる。図5に脂質膜に対する配向が90度異なる状態を初期状態とした二つのトラジェクトリにおける I-BAR の第2慣性主軸（図5中の矢印）と z 軸（脂質膜から I-BAR）方向とのなす角度を示した。図中のスナップショットは左から結合初期と安定に結合している時であり、側鎖を表示している残基は脂質膜と相互作用していると考えられる残基を表している。図5bのトラジェクトリでは、20 ns までの間に初期配置と比較して90度回転し、膜に対する配向が図5aのトラジェクトリと同様となり、安定に結合している状態では脂質膜と相互作用している残基はほぼ同様である。以上の結果から、I-BAR ド

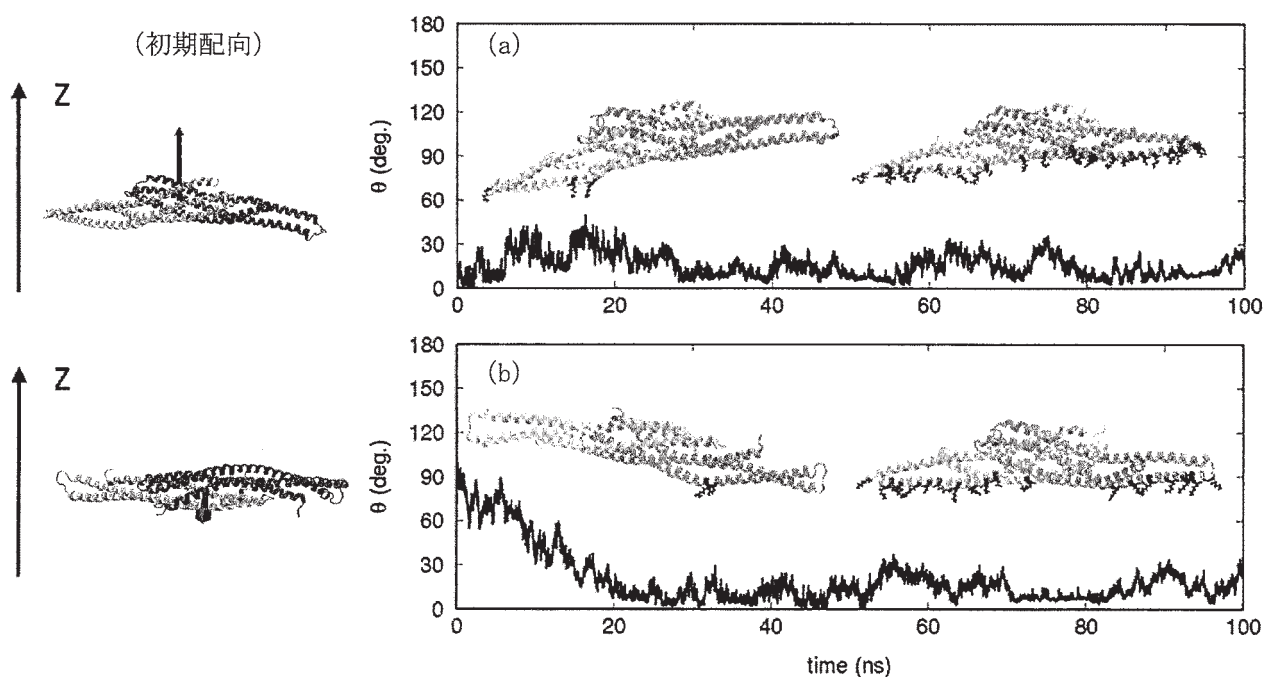


図5 脂質膜に対する I-BAR の配向

メインは、膜に対して異なる配向から異なる残基で脂質膜との結合を開始できるが、これらの結合を維持したまま回転することにより、膜に対して同じ配向を持ち同じ残基によって安定に結合する状態に移行することが明らかとなった。

次に、I-BAR ドメインの膜結合に関して、各アミノ酸残基と各リン脂質の寄与を解析した結果、アミノ酸ではリシン残基が、リン脂質では脂質頭部にセリンを用いた DOPS の膜結合への寄与が最も大きいことが分かった。このことは DOPS を含むリポソームにより結合しやすいという実験結果を支持する。また、これまでの研究からリシン残基を変異させると膜への結合能が低下することが知られている。変異実験と比較するため、各アミノ酸残基の変異実験に及ぼす影響力と計算より得られた脂質膜との相互作用率を計算し比較を行った（図 6a）。比較の結果、脂質膜とよく相互作用するアミノ酸残基を変異させても膜結合に大きな影響を及ぼさないが、一方で脂質膜との相互作用は小さいが変異実験への影響が大きい残基が存在するという興味深い結果が得られた。I-BAR ドメインは複数の残基で脂質膜に結合し、また上述のように異なる部位から脂質膜に結合することができるため、アミノ酸 1 残基の変異が膜結合に及ぼす影響は小さいと考えられる。また、脂質膜との相互作用は小さいが変異実験への影響が大きい残基は、I-BAR の α ヘリックス間をつなぐ塩橋（図 6b）を形成しているもしくはその近傍に位置していることが明らかとなり、構造安定性に影響を持つために変異実験においては大きい影響を持つと結論付けた。

以上のように本シミュレーションでは、I-BAR の膜結合および膜の曲率の変化を観測し、また I-BAR ドメインは脂質膜に結合したまま回転することにより安定した結合状態を作る興味深い結果を得た。また、得られた結果をもとに実験との比較を通じて、変異実験に与える影響と構造安定性の関係性を示唆した。

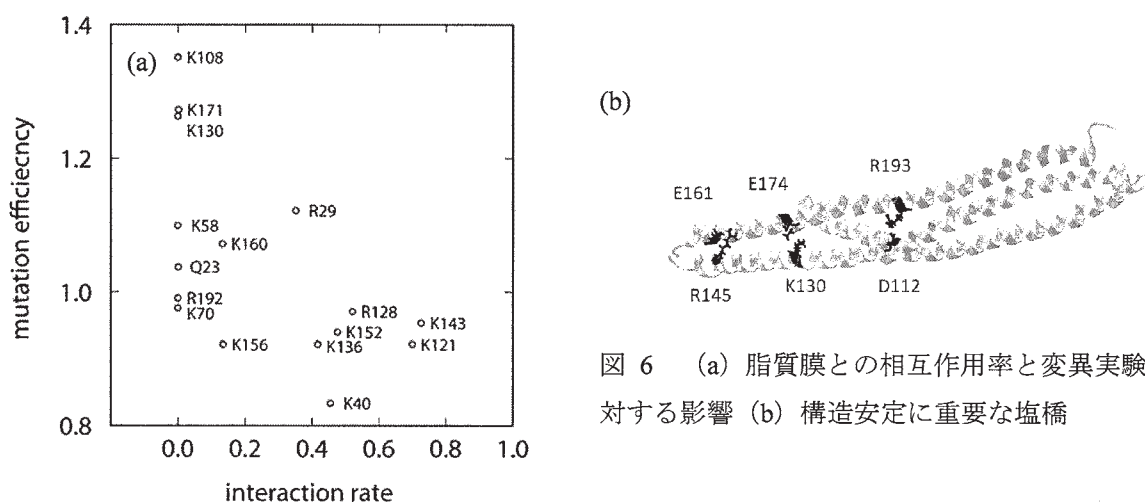


図 6 (a) 脂質膜との相互作用率と変異実験に対する影響 (b) 構造安定に重要な塩橋

4 発表、出版実績または予定

- (★) S. Sakuraba, A. Kitao, J. Comput. Chem, 30, 2009, 1850-1858, Multiple Markov transition matrix method: Obtaining the stationary probability distribution from multiple simulations
- H.H. Loeffler and A. Kitao, Biophys J, 97, 2009, 2541-2549, Collective dynamics of periplasmic glutamine binding protein upon domain closure.
- C.P. Chng and A. Kitao, J. Mol. Graph. Model, 28, 2009, 548-54, Mechanical unfolding of bacterial flagellar filament protein by molecular dynamics simulation
- S. Hayward and A. Kitao, Biophys. J, 98, 2010, 1976-85, The effect of end constraints on protein loop kinematics

半導体ナノ構造形成過程に関する第一原理的研究

First-principles study for formation processes of semiconductor nanostructures

○秋山 亨、立松 洋明、山下智樹、近藤智之、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形成機構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、さまざまな半導体ナノ構造に対して、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、その形成機構の解明を行うことを目的とする。さらに、ナノ構造に起因する特異な電子状態の探索も目的としている。平成 21 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、 GeO_2/Ge 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経路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応経路と対応する反応障壁値の導出には Nudged Elastic Band 法を用いた。以上の計算は、塚田捷教授(東北大)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。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 GeO_2/Ge 界面における O_2 分子の界面反応

Ge は Si と同じ IV 族半導体であり、高い正孔移動度を示すことから次世代の CMOS デバイスへの応用が期待されている。Si と同様に Ge デバイスにおいても GeO_2 膜が重要であるが、 GeO_2 膜形成機構については酸化種の拡散および反応機構をはじめとして不明な点が多い。 GeO_2 膜形成機構の解明を目的として、これまでの Si に対して用いた界面モデルを Ge に対しても適用し、 O_2 分子の安定構造および反応経路探索を行った。図 1 はその界面反応過程におけるエネルギーの変化を示したものである。 SiO_2/Si 界面における場合と同様に、 O_2 分子は Ge 基板の最上層 Ge 原子と Ge-O ボンドを形成することにより解離してその反応障壁自体は 0.3 eV と低いこと、最終的には界面において Ge-O-Ge ボンドが形成されることが解った。さらに、 GeO_2 膜への O_2 分子の取込みを考慮した一連の反応過程での活性化エネルギー E_a の計算値

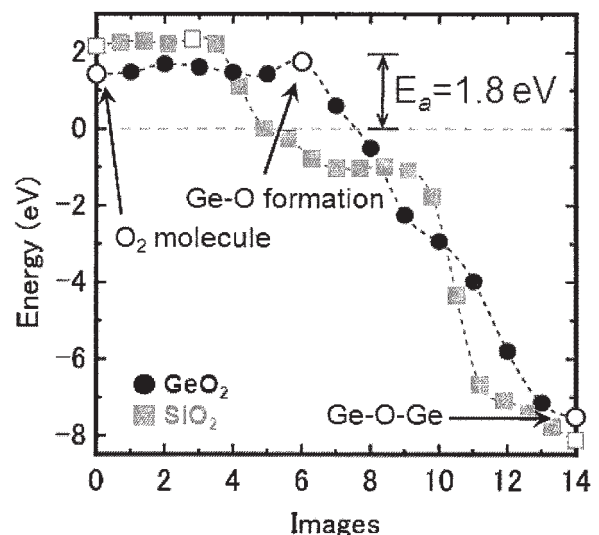


図 1: SiO_2/Si 界面および GeO_2/Ge 界面における O_2 分子の構造変化(それぞれ□および●で示す)。□および○は始状態、遷移状態、および終状態を示す。

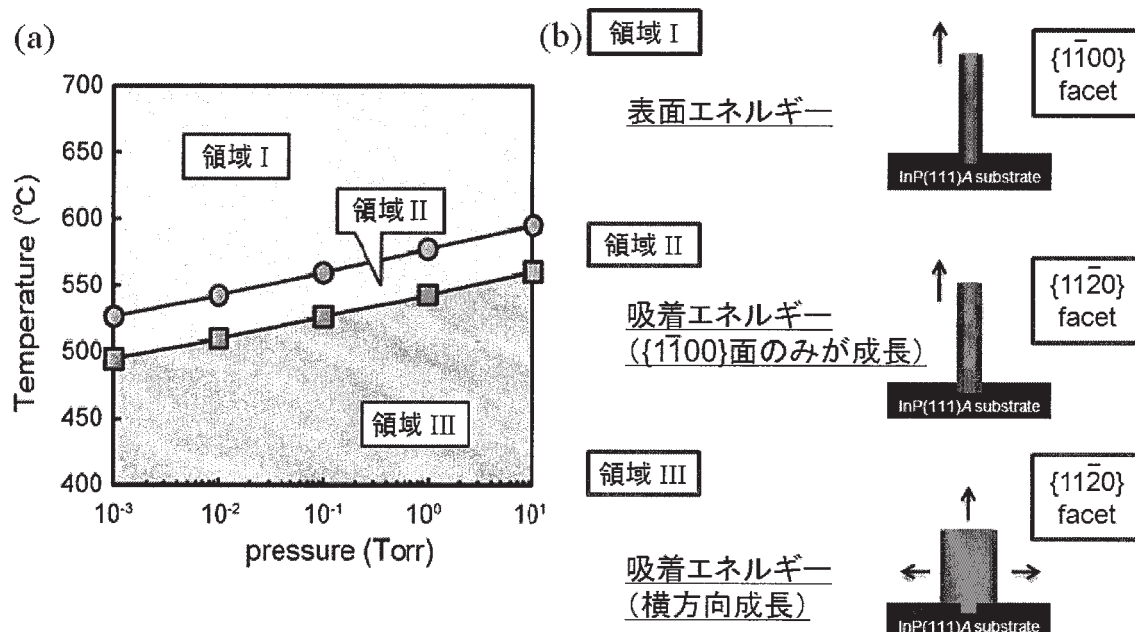


図2: ナノワイヤファセット形成に関する(a)温度およびIn供給圧力の関数として示した表面構造状態図および(b)各領域における成長形式の模式図。

は 1.8 eV であり、SiO₂/Si 界面における O₂ 分子での活性化エネルギー値と同程度あることも見出した。

3.2 InP ナノワイヤにおけるファセット形成過程

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ナノデバイスの構成要素として注目を集めている。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は六角柱状に成長するが、InP ナノワイヤにおいてはウルツ鉱構造の結晶構造をとり、さらに成長条件に依って側面が{1-100}面あるいは{11-20}面で構成されるナノワイヤの二通りの形状をとることが報告されている。このような特徴を持つ要因を明らかにするために、ナノワイヤ側面での成長過程に注目し、In および P 原子の吸着・脱離に対する表面構造状態図からこのような特徴をとる要因を解明した。図2は、各面においてIn原子の吸着する温度および圧力を図式化したものである。領域IにおいてIn原子は吸着せず、安定な{1-100}面が側面となり基板上方にナノワイヤが成長していく。また、領域IIにおいては{1-100}面においてIn原子が吸着して{1-100}面が消失していくことにより、原子の吸着しにくい{11-20}面が出現して基板上方にナノワイヤが成長する。領域IIIにおいては{1-100}面および{11-20}面ともにIn原子が吸着するものの、{1-100}面のほうに優先的に吸着するため、{11-20}面が出現し、さらに横方向にワイヤが形成していく。このような成長条件に依存したナノワイヤ形成様式の違いは、実験結果とも定性的に一致している。

3.4 窒化物半導体非極性面における成長条件下での表面構造

ウルツ鉱構造をとる GaN 結晶では、自発分極やヘテロ接合面の格子不整合によるピエゾ分極が存在する。そのため、結晶内部に電界が生じ内部量子効率が低下することや駆動電流による発光波長がシフトすることが知られている。この内部電界は(0001)面を用いた GaN 系デバイスにおいては、内部電界効果が大きくなるため、従来の GaN 系発光デバイスでは発光の高効率化や発光波長の安定化などが困難となっている。そこで近年では、内部電界効果の抑制を目的として無極性面や半極性面に注目が集まっている。しかしながら、これら無極性面および半極性面における成長条件下での表面構造、およびそこでの結晶成長機構は明らかになっていないのが現状である。まず表面構造の解明を目的として、窒化物半導体半極性面の成長条件下における表面再構成を、吸着・脱離エネルギーと気相中の自由エネルギーを比較することによって作成される表面構造状態図によって検討した。GaN および InN に対して、それぞれ Ga および In 過剰供給条件下では面方位および材料に依らず金属的な再構成が出現することを見出した。特に、InN においては半導体的な電子状態をとる表面構造は出現せず、これに起因して表面電荷蓄積層が形成される可能性が高いことを提案した。

4 発表、出版実績または予定

国際会議発表

- [1] ★T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural modulation of AlN on 4H-SiC(11-20) during MBE growth", The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (July 19-24, 2009) Kobe
- [2] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, "Theoretical investigation on the structural stability of GaAs nanowires with two different types of facets", The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (July 19-24, 2009) Kobe
- [3] ★N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, "Theoretical investigation for the strain effect on surface structure of InAs(111)A", The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (July 19-24, 2009) Kobe
- [4] ★T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, "Ab initio-based approach to surface phase diagram calculation for compound semiconductors and its application to epitaxial growth", 2nd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (August 9-14, 2009) Anan
- [5] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, "Theoretical investigation on the structural stability of III-V nanowires with two different types of facets", 2nd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (August 9-14, 2009) Anan
- [6] ★T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, and K. Kanisawa, "An ab initio study for electronic states induced by In adatom on InAs(111)A surface", 26th European Conference on Surface Science (August 30- September 4, 2009) Palma
- [7] ★T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, "Ab initio-based Monte Carlo simulation study for the structural stability of AlN grown on 4H-SiC(11-20)", 10th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures (September 21-25, 2009) Granada
- [8] ★T. Ito, T. Ito, D. Ammi, T. Akiyama, and K. Nakamura, "Theoretical investigations for polytypism in AlN thin films", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (October 18-23, 2009) Jeju
- [9] ★T. Akiyama, D. Ammi, T. Yamashita, K. Nakamura, and T. Ito, "Surface reconstructions and magnesium incorporation on semipolar GaN(10-1-1) surfaces", 2009 MRS Fall Meeting (November 30-December 4, 2009) Boston
- [10] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, "Theoretical investigation on the facet formation processes in InP nanowires", 2009 MRS Fall Meeting (November 30-December 4, 2009) Boston

国内学会発表

- [1] ★秋山, 影島, 植松, 伊藤:「第一原理計算による Si 酸化の界面反応」応用物理学会シリコンテクノロジー一分科会研究会 (2009 年 6 月 19 日) 東京
- [2] ★伊藤, 伊藤, 秋山, 中村:「4H-SiC(11-20)上 AlN 薄膜の構造多形に対する量子論的アプローチ」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日) 富山
- [3] ★安味, 秋山, 中村, 伊藤:「半極性 GaN(10-1-1)表面における Mg 原子の吸着に関する理論的検討」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日) 富山
- [4] ★秋山, 中村, 伊藤:「無極性および半極性 InN における表面再構成の理論検討」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日) 富山
- [5] ★石牟禮, 秋山, 中村, 伊藤:「GaAs 基板上の InAs(111)A めくれ層表面における表面再構成に対する量子論的アプローチ」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日) 富山
- [6] ★山下, 秋山, 中村, 伊藤:「InP ナノワイヤにおけるファセット形成過程に関する理論検討」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 (2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日) 富山
- [7] ★伊藤, 安味, 秋山, 中村:「GaN 表面における Mg 原子吸着に関する理論的検討」第 39 回結晶成長国内会議 (2009 年 11 月 12 日-14 日) 名古屋
- [8] ★秋山, 山下, 中村, 伊藤:「半導体ナノワイヤにおける双晶面超格子のバンド配列に対する量子論的アプローチ」2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 17 日-20 日) 平塚
- [9] ★山下, 秋山, 中村, 伊藤:「InP ナノワイヤ成長面における双晶形成初期過程に対する理論的研究」2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 17 日-20 日) 平塚

- [10] ★小笠原, 秋山, 中村, 伊藤:「GaAs 基板上の InAs(001)ぬれ層表面構造に対する量子論的アプローチ」2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 17 日-20 日) 平塚
- [11] ★秋山, 山下, 中村, 伊藤:「無極性および半極性 In_{0.25}Ga_{0.75}N 表面構造安定性に対する量子論的アプローチ」2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 17 日-20 日) 平塚
- [12] ★伊藤, 近藤, 秋山, 中村:「SiC の構造多形に関する理論的検討」2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 17 日-20 日) 平塚

論文・解説

- [1] ★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**, pp. 153406-1-4 (2009).
- [2] ★T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, “An ab initio-based approach to the stability of GaN(0001) surfaces under Ga-rich conditions”, *J. Cryst. Growth* **311**, pp. 3093-3096 (2009).
- [3] ★T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, J.-H. Song, and T. Ito, “Structures and electronic states of Mg incorporated into InN surfaces: First-principles pseudopotential calculations”, *Phys. Rev. B* **80**, pp. 75316-1-5 (2009).
- [4] ★T. Akiyama, D. Ammi, K. Nakamura, and T. Ito, “Reconstructions of GaN and InN Semipolar (10-1-1) Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, pp. 100201-1-3 (2009).
- [5] ★T. Akiyama, D. Ammi, K. Nakamura, and T. Ito, “Stability of Magnesium-Incorporated Semipolar GaN(10-1-1) Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, pp. 110202-1-3 (2009).
- [6] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Theoretical investigation on the structural stability of GaP nanowires with $\{111\}$ facets”, *Appl. Surf. Sci.* **256**, pp. 1054-1057 (2009).
- [7] ★T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Systematic theoretical investigation for adsorption behavior of Al and N atoms on 4H-SiC (11-20) surfaces”, *Appl. Surf. Sci.* **256**, pp. 1160-1163 (2009).
- [8] ★H. Tatematsu, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “An ab initio-based approach to adsorption-desorption behavior of Si adatoms on GaAs(111)A-(2×2) surfaces”, *Appl. Surf. Sci.* **256**, pp. 1164-1167 (2009).
- [9] ★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”, *Appl. Surf. Sci.* **256**, pp. 1164-1167 (2009).
- [10] ★T. Akiyama, T. Yamashita, K. Nakamura, and Tomonori Ito, “Ab initio-based study for adatom kinetics on semipolar GaN(11-22) surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, pp. 120218-1-3 (2009).
- [11] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (1122) surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, pp. 12020-1-3 (2009).
- [12] ★T. Akiyama, H. Tatematsu, K. Nakamura, and T. Ito, “A first-principles surface phase diagram study for Si-adsorption processes GaAs(111)A surfaces”, *Surf. Sci.* **604**, pp. 171-174 (2010).
- [13] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (20-1-1) surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, pp. 018001-1-3 (2009).
- [14] ★T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, “Ab initio-based Monte Carlo simulation study for the structural stability of AlN grown on 4H-SiC(11-20)”, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **8**, pp. 52-56 (2010).
- [15] ★T. Akiyama, H. Tatematsu, K. Nakamura, and T. Ito, “Stability and Indium incorporation processes on In_{0.25}Ga_{0.75}N surfaces under growth conditions: first-principles calculations”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, pp. 030212-1-3 (2010).
- [16] ★T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, “Ab initio-based approach to structural modulation on 4H-SiC(11-20) during MBE growth”, *Physica E*, in press.
- [17] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Theoretical investigation on the structural stability of GaAs nanowires with two different types of facets”, *Physica E*, in press.
- [18] ★N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Ab initio-based approach to the reconstruction on InAs(111)A wetting layer grown on GaAs substrate”, *Physica E*, in press.
- [19] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, “Effects of facet orientation on relative stability between zinc blende and wurtzite structures in group III-V nanowires”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- [20] ★T. Akiyama, D. Ammi, K. Nakamura, and T. Ito, “Surface reconstruction and magnesium incorporation on semipolar GaN(1-101) surfaces”, *Phys. Rev. B* submitted.

タンパク質・生体関連巨大分子系の量子化学計算に基づくアプローチ

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

○石田豊和（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、単一の理論計算手法ですべてを解析するのは実質的に不可能であり、現実的に妥当な計算機環境を考慮して、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。我々はこれまで、量子-古典混合法（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）を併用することで、計算手法の整備を行ってきた。解析対象として「タンパク質の分子認識と触媒反応」に特に注目して、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。本年度の研究成果として、特に酵素反応のシミュレーションを以下に報告する。

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

酵素反応の基本概念は「反応遷移状態の相対的な安定化」と要約され、この分子論的要因を探るため近年数多くのQM/MM計算が試みられている。今回特にタンパク質環境の静電効果が正の触媒作用を持つと考えられる酵素と負の触媒作用を持つと考えられる酵素を取り上げて、自由エネルギー計算から全電子計算を駆使した階層的な解析手段で系統的に反応機構を考察した。

3-1) タンパク質の静電場が遷移状態を安定化する例：Chorismate Mutase

この系に関してはこれまでの解析から、ドメイン2上のArg7, Glu78, Arg90 が触媒活性に必須のアミノ酸残基と判明している。そこでこの残基を系統的に変化させた変異型酵素の反応解析を通して、アミノ酸変異の効果を1) 電子状態の変化が反応に及ぼす影響と2) タンパク質ダイナミクスが反応に及ぼす影響、の2点から考察する事を試みた。変異導入に伴う電子状態の影響は、アミノ酸置換の局所的な部位に限定され、タンパク質全体に及ぶ分極効果は特に見られない。こ

これは天然型酵素の反応中心の静電環境が最適にデザインされている事を示唆している。これとは対照的に、アミノ酸残基ペアの相関運動から反応過程におけるタンパク質全体の構造変化を解析すると、変異導入に伴う局所的構造変化はタンパク質全体に渡るダイナミクスに影響を与える事が認められた。

3-2) タンパク質の静電場が基底状態を不安定化する例：ODCase

オロチジンリン酸脱炭酸酵素 (Orotidine 5'-mono-phosphate decarboxylase, ODCase) は生体内でピリミジン環を合成する過程で必須の酵素であり、オロチジナーリン酸 (OMP) からカルボキシル基を引き抜いてウリジナーリン酸 (UMP) を生成する反応を触媒する。分子科学的な観点から見た場合に特に興味を引く点は、酵素の非存在下の参照系の化学反応と比べて反応を 10^{17} ものオーダーで加速しうると言う事実である。この要因として提案される反応機構として、「タンパク質の静電場環境が基質に静電的な歪みを加えて基質を不安定化する」作業仮説が提案されている。今回特にこの点を検証するため、QM/MM計算によるモデリング技術を中心として反応過程を忠実にモデル化し、静電歪みの効果を明らかにする為の一連の解析を行なった。結晶構造から作成した初期モデルに対して水中での分子動力学計算を実行し、自由エネルギー的に安定な構造を複数抽出して初期構造のサンプリングを行ない、各構造に対してQM/MM計算による構造最適化を実行する事でES錯体の構造を決定した。QM/MM計算で最適化された構造は、いずれも遷移状態アナログ結合体と似た配座で活性中心に結合していたが、ピリミジン環に結合するカルボキシル基がいずれもねじれて曲がった構造を取る事が確認された。これは基質に対して酵素が立体的な歪みを加えて基質の構造を不安定化しうると示唆している。次に得られた複数の初期配座に対してそれぞれ反応経路を計算した。幾つかの予想される反応パターンがある中で、ここでは最も単純な direct decarboxylation pathを複数計算して反応の energetics を評価した。複数の反応経路モデルでは脱炭酸の結果生成する反応中間体がタンパク質環境下で安定化される事を示しており、これは脱炭酸とプロトン移動が段階的に進行してUMPが生成される事を示唆している。本計算結果を基に、次年度もこの解析を継続する予定である。

4 発表、出版実績または予定

- ★ Ishida, *J. Phys. Chem. B* (2010), 114 (11), 3950-3964. (Cover Art Article)
- ★ Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132 (20), 7104-7118.
- ★ Ishida, Book Chapter 11, in "The Fragment Molecular Orbital Method", 2009, CRC press.
- ★ Ishida, BIT Life Sciences' 2nd-annual Protein and Peptide Conference, 2009, Seoul, South Korea
- ★ 石田 「企画シンポジウム：計算科学と実験科学の融合から見えて来た生体分子の機能」、第82回日本生化学会大会、2009、神戸ポートアイランド、その他数件の発表

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光照射後の電子ダイナミクスの詳細を明らかにすることを目標として研究を進めている。本年度は以下の研究を行った。

実時間・実空間電子ダイナミクス法の開発とその分子系への適用

十数ナノメートルから数十ナノメートル程度のナノクラスターにおける光誘起電子ダイナミクスの解明のために、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計算手法の開発を行った。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実時間・実空間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た。

近接場光電子励起ダイナミクス：新しい光学応答理論の開発

1 nm～数十 nm 程度のナノ構造体では、量子性を反映した特異な光誘起電子・核ダイナミクスが見られるが、その基礎理学的理解は十分ではない。ナノ構造体ダイナミクスでは、局所的な空間領域で物質と電磁場が再帰的に相互作用し、更にその相互作用を介したエネルギー移動がナノ粒子間で連鎖的に起こることが重要であり、双極子近似を使った通常の光学応答理論では理解することができないからである。物質系を記述するためのシュレディンガー方程式と電磁場を記述するためのマクスウェル方程式を自己無撞着に解くための理論開発とその理論に基づく実用的な数値計算手法の開発が必須となる。我々は実在系ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクスを記述するための光学応答理論の開発を第一の目標とし、その理論に基づく数値計算によってナノ構造体表面・界面で起こる新しい反応場形成の機構解明とその機構に基づく新規量子デバイス設計へ向けた基礎的知見の獲得を最終的な目標として研究を進めている。

2 研究方法、計算方法

ナノ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。また、最新版で実行可能となったラマンスペクトルの計算も行った。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。また、今後の高並列化に向けたプログラム開発も同時に行った。

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、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。本年度は特に Kohn-Sham 軌道の並列化処理と計算グリッド並列化処理に関して進展があった。この数値計算プログラムを使って以下の様な成果が得られた。

実空間分割による並列化によって分子の光吸収振動子強度分布を、十分に広い空間領域で第一原理的に計算する手法を開発した。電子状態を記述する理論として時間依存密度汎関数法を用い、その基本方程式である時間依存 Kohn-Sham 方程式を実時間・実空間法を用いて解くことによって、分子の光吸収振動子強度分布を求めた。振動子強度の総和は TRK 和則により、分子に含まれる電子数に等しいが、現実の分子ではその総和の大部分がイオン化の閾エネルギーよりも高いエネルギー領域に存在する。このため、振動子強度分布を正確に記述するためには、光イオン化過程を正確に取り扱う必要がある。我々は並列化によって、十分広い空間の計算を可能にし、さらに吸収ポテンシャルを置くことにより、光イオン化過程を高い精度で記述できることを見出した。我々はこの手法を用い、 C_{60} 分子に対しては初めて第一原理計算により空間領域に関して収束した振動子強度分布を得ることに成功し、実験値を高い精度で再現することを見出した。また、 C_{60} 分子の高い対称性を反映して、イオン化の閾値よりはるかに高いエネルギー領域で離散的な励起構造が現れることを見出し、その機構を論じた。Fig.1(a) に我々の計算結果、Fig.1(b) に実験結果との比較を示す。

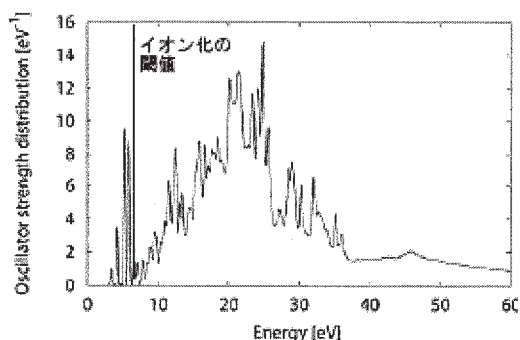


図 1: 実時間・実空間 TDDFT による計算結果。
汎関数は LDA を使用。

Fig.1 (a)

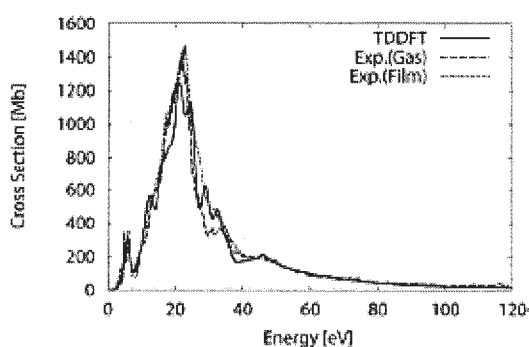


図 2: 実験結果との比較。我々の計算は分子振動との結合を考慮するためにガウシアンでスムージング。
Gas: B. P. Kafil et al. J. Phys. Soc. Japan, 77 (2008) 014302
Film: H. Yagi et al. Carbon, 47 (2009) 1152

Fig.1(b)

近接場光電子励起ダイナミクス

近接場光を使った局所電子励起によるナノクラスターの電子ダイナミクスを取り扱うための理論の開発に成功した。電磁場と物質の相互作用を正しく取り込むため、ミニマルカップリングハミルトニアンから正準変換して得られる多極子ハミルトニアンを基に理論の定式化を行った。この理論に基づくと、光と物質の相互作用が分極と電場との積で記述することができ、しばしば使われるベクトルポテンシャルと運動量項を使ったミニマルカップリングハミルトニアンに基づく定式化に比べ、数値的取り扱いが容易になる。また無限次までの分極を積分で取り込んでいるために空間的非一様な電磁場と物質の相互作用も取り込むことができ、

双極子近似を越えた理論を構築することができる。この電磁場-物質相互作用の理論を我々がこれまで開発してきた電子ダイナミクス法と組み合わせることによって、ナノ構造体における局所電子励起ダイナミクスの数値計算を行った。Fig. 2は直線分子(NC_6N)に空間的非一様な電場(近接場光)を照射した時の高調波パワースペクトルを通常の一様電場を照射した時のスペクトルと比較したものである。通常の光励起の場合には、せいぜい数次程度までの奇数次の高調波が発生しているだけであるが、近接場光励起の場合には偶数次・奇数次全ての次数の高調波が一部同程度の強度で発生していることが分かる。Fig. 3(a)は銀ジェリウム粒子の近傍に近接場光源を配置した時の模式図を表しており、Fig. 3(b)は、その時に銀粒子に掛る力(赤実線)を励起光源の振動数を関数としてプロットしたものである。複雑な振動数依存性を示し、必ずしも共鳴励起振動数(黒点線)の場合に強い力が働いていないことが分かる。いずれの結果も、空間的に非一様な電磁場(ここでは電場)と物質の相互作用の結果得られたものである。

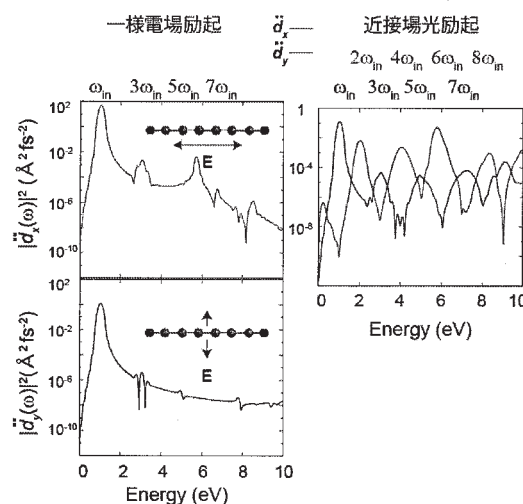


Fig. 2

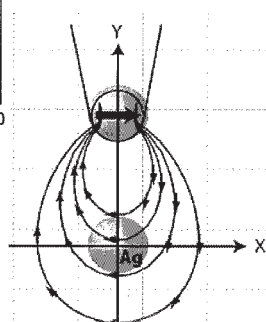


Fig. 3(a)

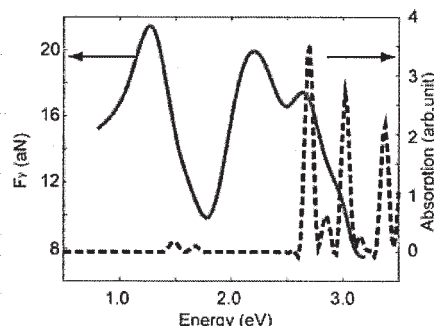


Fig. 3(b)

4 発表、出版実績または予定

1. Isolation, structure, and stability of a dodecanethiolate-protected $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}$ cluster, Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, in press.
2. Nonuniform light-matter interaction theory for near-field-induced electron dynamics, T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Rev. A*, **2009**, 80, 043409-1-043409-11.
3. Applicability of Site-Basis Time-Evolution Equation for Thermalization of Exciton States in a Quantum Dot Array, Y. Kubota and K. Nobusada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2009**, 78, 114603-1-114603-7.
4. Thiolated Gold Nanowires: Metallic versus Semiconducting, D.-e. Jiang, K. Nobusada, W. Luo, and R. L. Whetten, *ACS NANO*, **2009**, 3, 2351-2357.
5. Photoinduced coherent adsorbate dynamics on a metal surface: Nuclear wave-packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves using an open-boundary cluster model approach, T. Yasuike and K. Nobusada, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 035430-1-035430-8.
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, "Near-Field-Induced Electron Dynamics in Nanostructures", Japan-Korea Symposium on

Molecular Science 2009, Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences, 2009.7.12-14, Awaji, Hyogo, Japan (invited talk)

8. ★K. Nobusada, "Near-Field and Matter Interaction Theory for Electron Dynamics in Nanostructures", 2010 Asian-Core Symposium and Annual Meeting, 2010.3.1-2, Taiwan (invited talk)

9. ★信定克幸、「ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクス」、第 10 回エクストリーム・フォトニクス研究会「凝縮系における量子の世界」、愛知県蒲郡、2009 年 11 月 4 日-5 日 (招待講演)

10. ★T. Iwasa and K. Nobusada, "Near-field excitations of nanoparticles on the basis of electronic structure theory", The 7th Asia-Pacific conference on Near-Field Optics, 2009.11.23-27, Jeju Island, Korea

11. 野田真史、信定克幸、「円偏光レーザーパルス励起による C_{60} からの高次高調波発生の電子ダイナミクス」、第 12 回理論化学討論会、東京、2009.5.28 - 5.30

12. 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：近接場光励起問題へ向けて」、第 12 回理論化学討論会、東京、2009.5.28 - 5.30

13. ★岩佐豪、信定克幸、「異方性ナノ構造体の近接場光励起」、第 70 回応用物理学会、富山、2009.9.8 - 9.11

14. ★岩佐豪、信定克幸、「1 nm 領域において近接場光が分子に及ぼす力の理論解析」、第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009.9.21 - 9.24

15. 安池智一、信定克幸、「量子開放系クラスターモデルの实在表面吸着系への適用」、第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009.9.21 - 9.24

16. ★岩佐豪、信定克幸、「密度汎関数法に基づいた近接場光が分子に及ぼす力の解析」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学 (平塚市)、2010.3.17 - 3.20

17. ★岩佐豪、信定克幸、「少数 Na クラスターの近接場光励起による局所分光」、第 65 回物理学会、岡山大学 (岡山市)、2010.3.20 - 3.23

18. ★野田真史、信定克幸、林倫年「ピラジノーナトリウムクラスターの表面プラズモン励起の実時間電子ダイナミクス」、日本物理学会、岡山大学 (岡山市)、2010.3.20 - 3.23

19. ★川下洋輔、矢花一浩、野田真史、信定克幸、中務孝、「実時間・実空間 TDDFT による分子の光吸収振動子強度分布に対する大規模並列計算」、日本物理学会、岡山大学 (岡山市)、2010.3.20 - 3.23

20. コアシェル型 $Pd_1@Au_{24}(SR)_{18}$ クラスターの精密合成と安定性 (東理大院総合化学・分子研) 藏重 亘・岩佐 豪・信定 克幸・根岸 雄一、日本化学会 (近大 東大阪市) 2010.3. 26-29

21. ★魔法組成クラスター $Au_{38}(SR)_{24}$ の Pd 置換体 $Pd_2Au_{36}(SR)_{24}$ の精密合成と構造 (東理大院総合化学・分子研) 五十嵐梢・岩佐豪・信定克幸・根岸雄一、日本化学会 (近大 東大阪市) 2010.3.26-29

ベータアミロイドとガングリオシド GM1 相互作用の解析

Analysis of interaction between beta amyloid and ganglioside GM1

○宇理須恒雄、Yang Dahyen（分子研）、Shang Zhiguo（総研大）、田中基彦（中部大学）

1 研究目的、内容

We have investigated the interaction between A β 40 and GM1 in SPBs with several SM/CHOL/GM1 compositions, some of which had GM1 concentrations close to physiological, by using *in situ* atomic force microscopy (AFM) and fluorescence microscopy (FM). These SPBs were formed by vesicle fusion on SiO₂ and mica surfaces. The unique phase separation was observed on the mica surfaces but not observed on SiO₂ surfaces. The aggregation speeds and morphologies of the A β 40 agglomerates differed significantly between SiO₂ and mica surfaces. To explain these experimentally observed unique phenomena, molecular dynamics (MD) computer simulation has been carried out in this work.

2 研究方法、計算方法

The chemical structures of lipid molecules were constructed with the program GaussView. The program Visual Molecular Dynamics (VMD) and an in-house program called GLYMM were used to assemble dozens of lipid molecules to form several model membranes: model (a) consisting of 32 SM molecules, 32 CHOL molecules, and 16 GM1 molecules (SM/CHOL/GM1 (40:40:20)); model (b) consisting of 32 SM molecules, and 32 CHOL molecules (SM/CHOL (50:50)); model (c) consisting of 32 GM1 molecules and 32 CHOL molecules (GM1/CHOL (50:50)); and four models (d) for extremely low GM1 densities: 2 GM1 + 30 SM + 32 CHOL, 4 GM1 + 28 SM + 32 CHOL, 6 GM1 + 26 SM + 32 CHOL, and 8 GM1 + 24 SM + 32 CHOL. The CHARMM27 force field for lipids and the CHARMM force field for small organic molecules were used, and all simulations were performed using the NAMD (version 2.5) program. In each calculation, water boxes 4–5 nm thick were added to both upper and lower sides of the starting bilayer model. In the MD simulations, unfavorable contacts between molecules were first removed by energy minimization. Then the system was heated to 37°C, and runs were executed to equilibrate the system at a constant temperature of 37°C and a constant pressure of 1 atm. The bilayer thickness was defined as the average distance between N atoms in the upper and lower leaflets of SPBs. In SPBs containing GM1, the N atoms used to define thickness were those in N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac α).

3 研究成果

The triangular regions in SPBs on mica surfaces are SM-rich and the surrounding areas are GM1-rich. We tried to measure the thickness of SPBs on mica and SiO₂ surfaces by digging a hole with the tip of the AFM cantilever. Although the fluidity of the SPBs made it hard to determine the exact thickness, we concluded that all the membranes were single bilayers, save for instances where second bilayers are obvious. To determine the molecular conformations of lipids in each domain, we used the software NAMD and performed MD simulations for (a) 40:40:20 SM/CHOL/GM1, (b) 50:50 SM/CHOL, and (c) 50:50 GM1/CHOL. In each simulation we set a model structure and calculated 10-ns trajectories. In cases (a) and (b) the equilibrium structures were obtained using the simple liquid

ordered phase as the starting model of the bilayer. As a clear phase separation did not occur on the amorphous SiO₂ surface, we considered the structure of the SPB on SiO₂ surfaces to be given by the case-(a) calculation. The calculated SPB thickness of 6.4 nm is in good agreement with the observed thickness of 6.2 ± 0.2 nm. The detailed molecular structure of GM1 obtained by the calculation for case (a) is shown in Fig. 1a. GM1 molecules have the longest conformation with a “standing” head group supported by hydrogen bonding and hydrophobic interactions with surrounding SM and GM1 molecules. The triangular regions on mica surfaces further separate to the higher and the lower regions following longer incubations, where average difference between the heights of the two regions was 1.8 ± 0.2 nm. This value is close to the ≈ 1.4 nm calculated for the difference between the thicknesses of 40:40:20 SM/CHOL/GM1 (Fig. 1a) and 50:50 SM/CHOL (Fig. 1b). Because the triangular regions are SM-rich but contain some GM1 molecules the change from Fig. 1b to 1c is likely to be a consequence of the intra-triangular-region phase separation into regions containing and lacking GM1. Therefore, the GM1 molecules in the triangular regions also have the “longest” conformation (Fig. 1d). The molecular conformation of SM is shown in Fig. 1e.

The molecular conformation of GM1 outside the triangular regions is interesting. The SPB thickness is ≈ 4 nm, a value calculated as the difference between the thickness of the regions determined by the longest conformation of GM1, and the difference between the heights of the regions (2.4 nm). This value is surprisingly small for the thickness of an SPB containing GM1. Although the exact composition of this region is hard to estimate, the region is GM1-rich, and GM1/CHOL (50:50) should therefore be a good approximation if the CHOL is distributed uniformly. The 50:50 GM1/CHOL SPBs formed on mica surfaces also promote A β aggregation and fibril formation. We therefore conclude that on the mica surface a molecular conformation of GM1 that promotes A β aggregation was formed in the region outside the triangular region. Because SPBs accelerating A β aggregation were not produced on SiO₂ surfaces for any of the compositions examined, we think that in the present experimental systems this conformation occurred only on the mica surface.

In the MD calculation for case (c) we first used a liquid ordered phase as the starting model structure, but this did not yield a stable equilibrium structure within our 10-ns calculation time. When we instead used an interdigitated and disordered structure as the starting model, an almost stable equilibrium structure emerged in less than 2 ns. The SPB thickness calculated with that model, however, was ≈ 5.2 nm and continued to increase slightly through 10 ns even though the observed thickness was only ≈ 4 nm. Since we observed A β aggregation only on mica surfaces, we think that the interaction between the SPB and the mica surface must be taken into account in MD simulations of the molecular conformation of GM1 that promotes A β aggregation.

We also observed significant A β aggregation with all compositions examined on mica surfaces but not with any compositions examined on SiO₂ surfaces. The muscovite mica crystal is easily cleaved at the K⁺ ion layer, presenting an atomically flat surface comprising Si, Al, and O atoms that form an array of hexagons with a unit cell length of 0.52 nm [43]. Water molecules are adsorbed by hydrogen bonding to the ditrigonal cavities on the mineral surface [44]. Assuming that hydrogen bonding influences the SPB conformation on the mica surface through the interactions between many hydroxyl groups of GM1 head groups and the water molecules trapped in the ditrigonal cavity of the mica surface, we modeled a 50:50 GM1/CHOL interdigitated and disordered structure sitting on the water layer with fixed O atoms positioned at the ditrigonal cavity with 0.52-nm spacing. When we used this as the starting model for an MD calculation, in less than 2 ns the SPB thickness reached a stable value, ≈ 4.3 nm, close to the observed value, ≈ 4 nm. In these stable structures the gap between the SPB and the ditrigonal water layer (here we defined it as the distance

between the N atom of the GM1 head group in the lower leaflet and the O atom layer of the water layer) was 1–3 nm, which varied temporally and spatially.

To understand the observed phase separation on the mica surface in more detail, we calculated the molecular conformations of SPBs with four extremely low GM1 densities; that is, for 2 GM1 + 30 SM + 32 CHOL, for 4 GM1 + 28 SM + 32 CHOL, for 6 GM1 + 26 SM + 32 CHOL, and for 8 GM1 + 24 SM + 32 CHOL (where the integers are the numbers of molecules in the bilayer). The results of the simulation show that GM1 molecules aggregate, forming a cluster, and the molecular conformations of GM1 are not interdigitated and disordered, but are close to a "standing" head group structure in these low-concentration regions. These clusters move in the liquid of the SM/CHOL bilayer, changing their conformations dynamically. The present simulation, however, does not give information about the relation between the cluster size and the GM1 concentration, due to the limited size of the model system used (≈ 6 nm $\times$ 6 nm, containing 64 molecules). However, according to the measured relation reported in ref. 31 observed for GM1-containing POPC bilayers formed on the planar borosilicate glass substrates, the mean size of the GM1 clusters increases with increasing concentration, from 7.3 nm at 0.1 mol % to 19.5 nm at 10 mol % GM1. It is reasonable to assume that the present systems show a similar tendency because both are liquid phases and the main force driving cluster formation is hydrogen bonding and the hydrophobic interactions of GM1 molecules. Therefore, the results of the present computer simulations show that on the mica surface the molecular conformations of microdomains containing GM1 have "standing" head groups of GM1 at low GM1 concentrations and that these conformations change into interdigitated and disordered conformations at higher GM1 concentrations. In the present experimental range, from 5% to 50% GM1, the mean cluster size is expected to be much larger than the size of the model system (≈ 6 nm). In the present experiments, small GM1 clusters like those reported were not observed by AFM measurements. This may be because the present three compositions system is more complex, and the small clusters which have different thickness depending on the size move in the liquid phase.

The mechanism of the surface-induced phase separation on mica surfaces is as follows. At all concentrations examined (5–50 mol % GM1), the mean size of GM1 clusters is much larger than the model system. Therefore, because the GM1 cluster size has some statistical distribution, the present SPBs on the mica surface contain many GM1-rich microdomains having interdigitated and disordered conformations and a small number of small-size GM1 clusters having "standing" head group conformations. Because the larger microdomains are more stable because of the interaction between the GM1 head groups and the water molecules adsorbed in the ditrigonal cavities of the mica surface, the GM1-rich domains coalesce and become larger with increasing GM1 density, resulting in clearer phase separation. The large triangular region observed for the case of 20 mol % GM1 seemed to form through both epitaxial growth effects due to surface-induced phase separation (stabilization) and the triangle symmetry nature of the microstructure of the SM-rich domain. The appearance of this large triangular region depended sensitively on the experimental conditions.

The diffusion constant in mica is about twice that in glass, but the difference in the phase separation is thought to be due not only to the different diffusion speeds, since no phase separations were not observed on SiO₂ surfaces even after long incubations (>12 h) at 37 °C. We think that the observed difference between the phase separations observed on the SiO₂ and mica surfaces is due both to the large difference in diffusion speed and to interaction with a mica surface water layer having ditrigonal symmetry.

Thus, this analysis provides a good explanation for the observed fact that the "standing" head groups and the

interdigitated disordered conformations were observed inside (SM-rich) and outside (GM1-rich) areas of the triangular regions, respectively. Because the A β aggregation resulting from high-speed unidirectional fibril formation occurred only in the GM1-rich domains, we conclude that high-speed A β aggregation is induced by the interdigitated and disordered conformations.

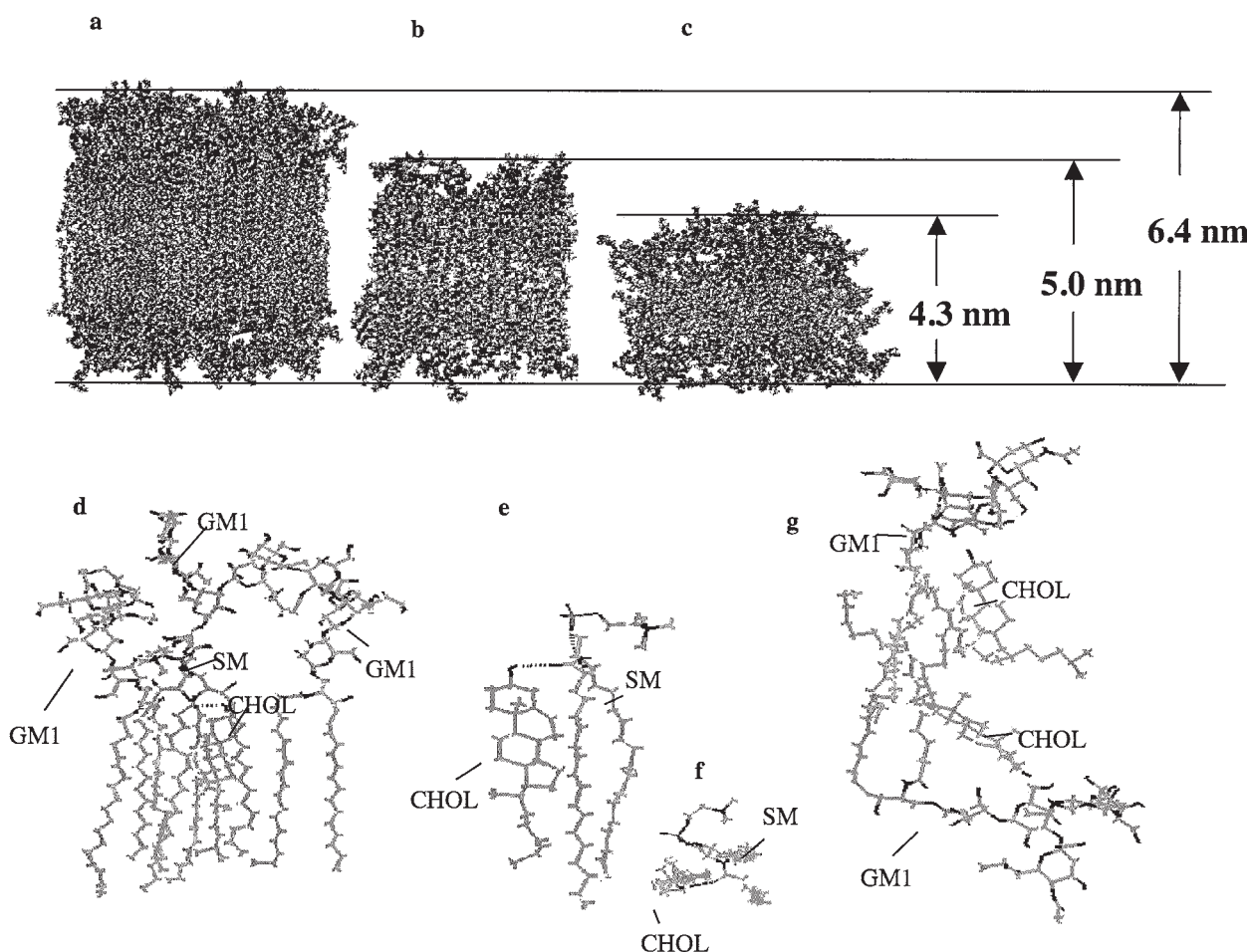


Fig. 1. Equilibrium-state SPBs obtained by MD computer simulation for (a) SM/CHOL/GM1 (40:40:20) and (b) SM/CHOL (50:50) when using the liquid ordered phase as the starting model, and (c) the interdigitated liquid disordered phase of CHOL/GM1 (50:50) calculated assuming hydrogen-bonding interactions with water molecules trapped in the ditrigonal cavities on the mica surface. (d-g) Magnified image of (a-c). In d-g the colors red, blue, brown, and green respectively show O, N, P, and C atoms.

4 発表論文

★Yanli Mao, Zhiguo Shang, Yosuke Imai, Tyuji Hoshino, Ryugo Tero, Motohiko Tanaka, Naoki Yamamoto, Katsuhiko Yanagisawa, Tsuneo Urisu "Surface-induced phase separation of a sphingomyelin/cholesterol/ganglioside GM1-planar bilayer on mica surfaces and microdomain molecular conformation that accelerates A β oligomerization", *Biochimica et Biophysica Acta Biomembrane*, 1798 (2010) 1090-1099.

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

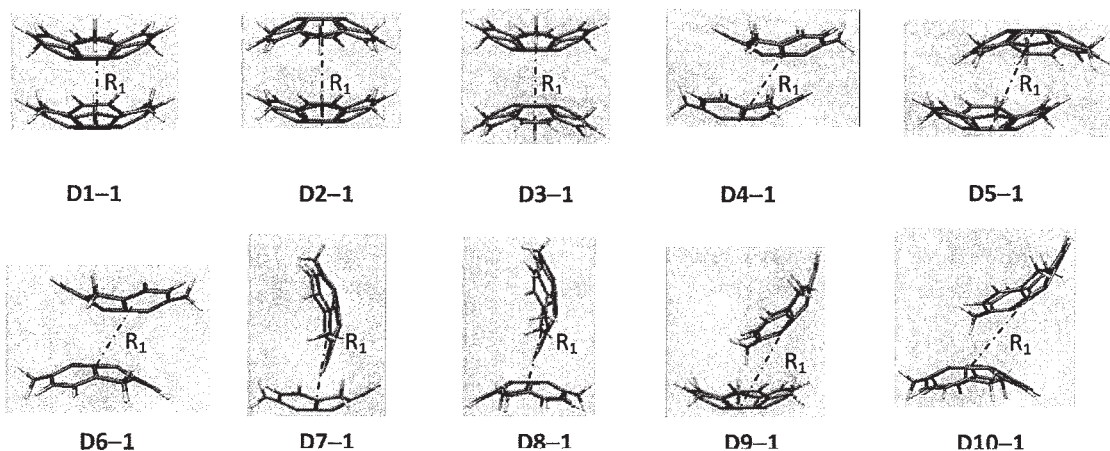
フラーレン部分骨格構造、カーボンナノチューブの先端構造に相当する、ボウル型共役化合物「バッキーボウル」は、単なるフラーレンやナノチューブのモデル化合物としてだけでなく、ボウル構造に立脚した独自の挙動、物性を示す。特に近年、ボウルが垂直方向に重なり合うことによって生じるカラム状積層構造の生成により、 n 型半導体特性が発現することが見出されて以来、その積層構造の由来と物性発現のための分子設計に多くの興味が集まっている。しかしながら、バッキーボウルの積層構造の予測は実験的には未だ困難である。また計算科学を用いる場合には、非結合性相互作用を扱うため MPn 法を用いる必要があり、精度の高い計算には非常にコストがかかる問題があった。最近、M05-2X を用いることにより、DFT 計算においても非結合性相互作用を比較的精度よく見積もることができると報告されたことから、今年度の研究では、比較的成本のかからない本手法を用い、代表的バッキーボウルであるコラヌレンとスマネンの 2 量体構造の最適化に関する検討を行った。

2 研究方法、計算方法

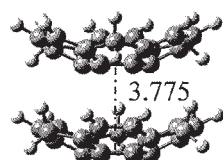
全ての計算は GAUSSIAN03 プログラムにより行った。計算手法の妥当性を評価するため、M05-2X と MP2 法の他に、比較のため HF, B3LYP, BLYP, BP86, MPWB1K, M05 も用いた。基底関数は、6-31G*, 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G*, 6-311+G**, cc-pVDZ を用いた。最終的に、以下の結果は全て M05-2X/cc-pVDZ で構造最適化を行っている。

3 研究成果

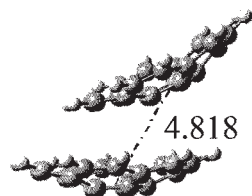
スマネン 2 量体については、初期構造として下記に示した構造（それぞれ staggered と eclipsed の構造を含む）を想定し、構造最適化計算を行った。



その結果、単結晶構造と同様な **concave-convex** 型でかつそれぞれのボウルが 60 度ずれた構造が最も安定な構造であると求められた。この 60 度ずれて積層した構造が、n 型半導体特性を示すことから、今回の構造最適化結果と単結晶の実測値が良い一致を示したことは、今後の物性予測へ向けて良い指針となった。ただし、2つのボウル間距離は 3.775 Å と算出され、これは結晶構造 (3.88 Å) より小さな値となった。この誤差はより多量体の構造計算が可能となれば解消されるものと期待される。



コラヌレン 2 量体についても、同様な初期構造から計算を行った。無置換コラヌレンは単結晶においてはカラム状積層構造 (すなわち 2 量体においては **concave-convex** 型錯体) は形成せず、また半導体特性も示さないことが知られている。実際計算では、**staggered parallel displace** 型の構造が再安定と求められ、**eclipsed concave-convex** 型は 3 kcal/mol 以上不安定であると求められた。



以上のように、M05-2X/cc-pVDZ による構造最適化は MP2 法にくらべ格段にコストがかからずに計算が可能で、かつ構造予測として用いるに十分な精度であることが確認できた。現在は、今回の計算結果について GAUSSIAN09 プログラムを用い、M06/cc-pVDZ を使って再検証するとともに、以下の 3 つの系へと展開している。

- 1) バッキーボウル多量体 (4 量体以上) の構造最適化
- 2) バッキーボウル 2 量体と金属存在下のカチオン- π - π 相互作用の構造計算
- 3) 置換バッキーボウル 2 量体の構造予測

4 発表、出版実績または予定

学会発表：

- 1) (一部★) “Pd-Catalyzed syn-Selective Cyclotrimerization of Halonorbornenes and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls”, S. Higashibayashi and H. Sakurai, China-Japan Symposium on Advanced Organic Chemistry, Shanghai, China, November 2009.
- 2) (一部★) “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls”, H. Sakurai, International Symposium on Organic Chemistry – Trends in 21st Century, Kolkata, India, December 2009.
- 3) (一部★) “Quantitative measurement of non-covalent interactions: The issues and implications”, G. N. Sastry, 日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, 2010 年 3 月.

発表論文：

- 1) (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.* **4**, 1329-1337 (2009).
- 2) (一部★) "The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of π - π Dimers", D. Vijay, H. Sakurai, and G. N. Sastry, *Int. J. Quant. Chem.* in press

分子動力学シミュレーションによる タンパク質の高精度立体構造予測法の開発 Protein tertiary structure prediction using molecular dynamics simulation

○寺田 透（東京大学大学院農学生命科学研究科）

1 研究目的、内容

タンパク質は特定の立体構造をとることによって、その生物学上の機能を果たす。従って、タンパク質の立体構造を高い精度で予測することは、タンパク質の機能予測や、機能改変、新規機能タンパク質の創製につながる重要な研究テーマである。タンパク質の天然構造は、自由エネルギー最小状態に対応している。従って、定温分子動力学シミュレーションを行うことによってカノニカル分布を生成すれば、出現確率が最大となる構造として天然構造を予測できるはずである。しかし、現実には、Levinthal のパラドックスとして知られる「広大な立体構造空間の問題」、探索可能な立体構造空間が初期構造付近に限定される「サンプリング問題」、更に「ポテンシャルエネルギー関数の精度の問題」がある。このため、単純に定温分子動力学シミュレーションを行うことによってタンパク質の立体構造を精度よく予測することは非常に困難である。

当研究グループでは、これらの問題を解決する方法として、分子動力学法に、立体構造データベースの解析の結果もたらされた立体構造に関する知識を、ベイズ推定の枠組みを用いて組み合わせる方法を提案している。知識を D 、分子動力学シミュレーションから得られる立体構造分布を $p(\mathbf{x})$ とすると、知識を用いて改訂された立体構造分布 $p(\mathbf{x}|D)$ は、ベイズの定理を用いて、 $p(\mathbf{x}|D) = L(D|\mathbf{x})p(\mathbf{x}) / p(D)$ と書ける。ここで、 $L(D|\mathbf{x})$ は、構造 $\mathbf{x}$ が知識 D を再現する確率を与える尤度関数である。これは、立体構造空間のうち、知識 D を合致する部分空間を重点的に探索することに対応する。これによって、探索すべき立体構造空間を削減するとともに、ポテンシャルエネルギー関数の誤差のために現実のタンパク質ではとれない構造をサンプルすることを防ぐことができる。我々は、既にこの方法を 28 残基のタンパク質に適用し、知識を用いない状態では天然構造は得られないが、知識として正しい 2 次構造を与えると、自由エネルギー最小構造が天然構造に一致することを示した (Furuta *et al.*, 2009)。

本研究では、50 残基程度の天然タンパク質ドメインの立体構造予測においても本手法が有効であることを示すとともに、知識として誤差を含む 2 次構造予測結果を利用できるよう本手法の拡張を行う。

2 研究方法、計算方法

上述の 28 残基のタンパク質の系では、エネルギー障壁を効率良く超え、立体構造空間を広く探索しうるマルチカノニカル分子動力学法を用いて立体構造分布 $p(\mathbf{x})$ を求めた。マルチカノニカル法には系が大きくなるに従って、ポテンシャルエネルギー関数をバイアスするマルチカノニカルポテンシャル関数の決定が困難になるという問題がある。そこで、28 残基のタンパク質について、自由エネルギー地形の温度依存性を解析したところ、本来完全に変性していると考えられる 400 K においても、天然状態が自由エネルギー最小となっていることを見出した。これは、2 次構造の知識を与えることによって立体構造空間が限定されているためである。400 K では自由エネルギー地形が十分に滑らかになっていることから、サンプリング問題はかなり軽減されていると期待される。実際、28 残基のタンパク質について、知識として正しい 2 次構造を与え、400 K の定温分子動力学シミュレーションを行ったところ、フォールディング／アンフォールディングイベント

を効率良く観測することができた。そこで、本研究においても、マルチカノニカル法の代わりに常温より高い温度に設定した定温分子動力学シミュレーションを行うこととした。

計算対象として、3つの α helix からなる 46 残基の天然タンパク質ドメインを選定した。天然構造において α helix をとっている残基の主鎖の二面角 ϕ 、 ψ をそれぞれ -57° 、 -47° 、それ以外の残基で、Pro の ϕ を除く主鎖の二面角を 180° とした構造を初期構造とした。立体構造分布関数に尤度関数を乗ずることは、 $-k_B T \ln L(D|\mathbf{x})$ を束縛ポテンシャルとして系のポテンシャルエネルギー関数に加えることに対応する。ここでは、定温分子動力学シミュレーションの間、 α helix をとっている残基の主鎖の二面角に以下の束縛ポテンシャルを課した。

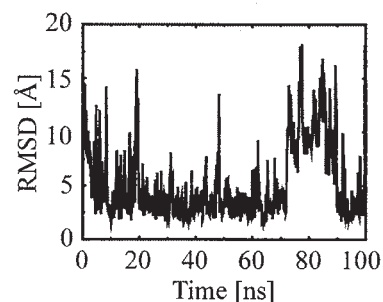
$$E(\theta) = \begin{cases} -2k\Delta_2(\theta - \theta_0 + \Delta_1) - k\Delta_2^2, & \theta < \theta_0 - \Delta_1 - \Delta_2, \\ k(\theta - \theta_0 + \Delta_1)^2, & \theta_0 - \Delta_1 - \Delta_2 \leq \theta < \theta_0 - \Delta_1, \\ 0, & \theta_0 - \Delta_1 \leq \theta < \theta_0 + \Delta_1, \\ k(\theta - \theta_0 - \Delta_1)^2, & \theta_0 + \Delta_1 \leq \theta < \theta_0 + \Delta_1 + \Delta_2, \\ 2k\Delta_2(\theta - \theta_0 - \Delta_1) - k\Delta_2^2, & \theta \geq \theta_0 + \Delta_1 + \Delta_2, \end{cases}$$

ここで、 ϕ に対する $\theta_0 = -65^\circ$ 、 ψ に対する $\theta_0 = -45^\circ$ 、 $\Delta_1 = 25^\circ$ 、 $\Delta_2 = 10^\circ$ 、 $k = 0.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ degree}^{-2}$ である。

シミュレーションには、Amber10 の sander モジュールを使用した。SHAKE を用いて水素原子を含む共有結合長を束縛し、時間刻みは 2 fs とした。溶媒和自由エネルギーの計算には generalized Born 法を用いた。温度は 400 K とし、初速を変えて 100 ns のシミュレーションを 10 回行った。

3 研究成果

右図は 10 回行ったシミュレーションのうちの 1 つについて、天然構造からの C α RMSD を時間に対してプロットしたものである。100 ns シミュレーションの間にアンフォールド状態と天然状態の間を何度も遷移していることがわかる。10 回のシミュレーションの結果得られた構造アンサンブルを構造類似性に基づいてクラスタ解析した結果、天然構造からなるクラスタの割合が 10.2%と最も大きく、天然構造が自由エネルギー最小状態であることが確認された。従って、本手法は 50 残基程度の天然タンパク質ドメインの



立体構造予測においても有効であると言える。束縛ポテンシャルが天然構造の出現確率に与える影響を調べるために、 $\Delta_1 = 30^\circ$ としたシミュレーションも行った。天然構造の出現確率が 1/4 程度に減少したことから、探索すべき立体構造空間をなるべく限定することが重要であることが明らかになった。

4 発表、出版実績または予定

Ryota Jono, Yuusuke Watanabe, Kentaro Shimizu, and Tohru Terada, “Multicanonical *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulation of a peptide in an aqueous environment” *J. Comput. Chem.* **31**, 1168–1175 (2010).

Tadaomi Furuta, Kentaro Shimizu, and Tohru Terada, “Accurate prediction of native tertiary structure of protein using molecular dynamics simulation with the aid of the knowledge of secondary structures” *Chem. Phys. Lett.* **472**, 134–139 (2009).

寺田 透, “分子シミュレーションによる小蛋白質の立体構造形成メカニズムの解明” 蛋白研セミナー:「蛋白質のバイオスーパーコンピューティング」(2009).

寺田 透, “立体構造形成メカニズムの解明を目指したアラニンスキャンフォールディングシミュレーション” 第 9 回日本蛋白質科学会年会 (2009).

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 2010 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 196 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. Photoelectron spectra of $\text{F}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ molecule using monochromatized synchrotron radiation
I.H.Suzuki, A.Nitta, A.Shimizu, Y.Tamenori, H.Fukuzawa, K.Ueda, S.Nagaoka
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 173,18-23 (2009)
2. Structure and Enantio-Differentiating Behaviors of Nickel($\square$) Complexes with Chiral Schiff Base Ligands Derived from 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine
Mariko Saito, Hisako Sato, Yukie Mori, and Yutaka Fukuda
Bull.Chem.Soc.Jpn.Vol.82, No.10, 1266-1273 (2009)
3. Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase
Katsumasa Kamiya, Yasuteru Shigeta, and Atsushi Oshiyama
American Institute of Physics 978-0-7354-0637-7(2009)
4. Quantitative Evaluation of Catalytic Effect of Metal Chlorides on the Decomposition Reaction of NaAlH_4
Hiroshi Hirate, Yuki Saito, Ippei Nakaya, Hiroshi Sawai, Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga, Hiromi Nakai
International Journal of Quantum Chemistry, (in press, DOI 10.1002/qua.22459.)
5. Role of O-H Bonding in Catalytic Activity of Nb_2O_5 during the Course of Dehydrogenation of MgH_2 ,
Hiroshi Hirate, Hiroshi Sawai, Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga
International Journal of Quantum Chemistry, (in press, DOI 10.1002/qua.22544.)
6. NaAlH_4 の分解反応に対する金属塩化物触媒の定量的評価
平手博、齋藤由樹、澤井寛、湯川宏、森永正彦、中井浩巳
DV-X α 研究協会会報, **22** (2009), 96-100.
7. Energy Expression for the Chemical Bond in Hydrogen Storage Materials and Its Application to Materials Design
Masahiko Morinaga, Hiroshi Yukawa, Yoshifumi Shinzato, Hiroshi Hirate, Hiromi Nakai
Processing and Fabrication of Advanced Materials-XVIII, Volume 4 (2009) 2027-2036.
8. Role of Au/GaAs(111) interface on the wurtzite-structure formation during GaAs nanowire grown by vapor-liquid-solid mechanism
T. AKIYAMA, Y. HANEDA, K. NAKAMURA and T. ITO
Phys. Rev. B **79** (2009) 153406-1-4.
9. An ab initio-based approach to the stability of GaN(0001) surfaces under Ga-rich conditions
T. ITO, K. NAKAMURA and T. AKIYAMA
J. CRYST. GROWTH **311** (2009) 3093-3096.
10. Structures and electronic states of Mg-incorporated InN surfaces: First-principles pseudopotential calculations
T. AKIYAMA, K. NAKAMURA, T. ITO, J.-H. SONG AND A. J. FREEMAN

- Phys. Rev. B **80** (2009) 075316-1-5.
11. Reconstructions of GaN and InN semipolar (10-1-1) surfaces
T. AKIYAMA, D. AMMI, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 100201-1-3.
 12. Stability of magnesium-incorporated semipolar (10-1-1) surfaces
T. AKIYAMA, D. AMMI, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 110202-1-3.
 13. Theoretical investigation on the structural stability of GaP nanowires with {111} facets
T. YAMASHITA, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA and T. ITO
Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 1054-1057.
 14. Systematic theoretical investigation for adsorption behavior of Al and N atoms on 4H-SiC (11-20) surfaces
T. ITO, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA and T. ITO
Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 1160-1163.
 15. An ab initio based approach to adsorption-desorption behavior of Si atoms on GaAs(111)A-(2×2) surfaces
H. TATEMASU, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA and T. ITO
Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 1164-1167.
 16. Systematic theoretical investigations for contribution of lattice constraint to novel atomic arrangements in alloy semiconductor thin films
T. ITO, N. TAKASU, T. AKIYAMA, and K. NAKAMURA
Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 1164-1167.
 17. Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (11-22) surfaces
T. YAMASHITA, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 120201-1-3.
 18. Ab initio-based study for adatom kinetics on semipolar GaN(11-22) surfaces
T. AKIYAMA, T. YAMASHITA, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 120218-1-3.
 19. A first-principles surface-phase diagram study for Si-adsorption processes on GaAs(111)A surface under low As-pressure condition
T. AKIYAMA, T. YAMASHITA, K. NAKAMURA and T. ITO
Surf. Sci. **604** (2009) 171-174.
 20. Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (20-21) surfaces
T. YAMASHITA, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 018001-1-2.
 21. Ab initio-based Monte Carlo simulation study for the structural stability of AlN grown on 4H-SiC(11-20)
T. ITO, T. ITO, T. AKIYAMA and K. NAKAMURA
e-J. Surf. Sci. Nanotech. **8** (2010) 52-56.
 22. Stability and indium incorporation on $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ surfaces under growth conditions: First-principles calculations
T. AKIYAMA, T. YAMASHITA, K. NAKAMURA and T. ITO
Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 030212-1-3.
 23. TiO_2 - and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion
Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **210** (2010) 145-152
 24. Significant enhancement in the power-conversion efficiency of chlorophyll co-sensitized solar cells by mimicking the principles of natural photosynthetic light-harvesting complexes
Xiao-Feng wang, Yasushi Koyama, Osamu Kitao, Yuji Wada, Shin-ich Sasaki, Hitoshi Tamiaki
Haoshen Zhou
Biosensors and Bioelectronics **25**(2010)1970-1976
 25. Vibrational Spectroscopic Response of Intermolecular Orientational Correlation at the Water Surface
Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita

- J.Phys.Chem.C.113/37(2009)16299-16302
26. Analysis of anisotropic local field in sum frequency generation spectroscopy with the charge response kernel water model
Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita
J.Chem.Phys.131,244714(2009)
 27. Theoretical Study of Noncovalent Interactions Between Triple Bonds and Chlorine Atoms in Complexes of Acetylene and Some Chloromethanes
M. Tomura
Chem.phys.,359,126-131(2009)
 28. Unsymmetrical Tetrathiafulvalene with a Fused 1,2,5-Thiadiazole Ring and Methylthio Groups
M.Tomura and Y. Yamashita
Molecules, 14, 4266-4274(2009)
 29. Electronic structure and optical properties of chelating heteroatomic conjugated molecules : a SAC-CI study
Yun-Peng Lu • Masahiro Ehara
Theor Chem Acc (2009) 124:395-408
 30. Absorption and emission spectra of ultraviolet B blocking methoxy substituted cinnamates investigated using the symmetry-adapted cluster configuration interaction method
Malinee Promkatkaew, Songwut Suramitr, Thitinun Monhaphol Karpkird, Supawadee Namuangruk, Masahiro Ehara
J.Chem.Phys.131,224306 (2009)
 31. Theoretical studies of the magnetic couplings and the chemical indices of the biomimetic models of oxyhemocyanin and oxytyrosinase
鷹野、小泉、中村
Inorganica Chim Acta (2009),362,4578-4584
 32. Density Functional Study of Roles of Porphyrin Ring in Electronic Structures of Heme
鷹野、中村
Int.J.Quant.Chem.(2009),109,3583-3591
 33. Electronic Structures of Heme a of Cytochrome c Oxidase in the Redox States-Charge Density Migration to the Propionate Groups of Heme a
鷹野、中村
J.Comput.Chem.(2010) 31,954-962
 34. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes
Ryo Tanaka, Makoto Yamashita, and Kyoko Nozaki
J.AM.CHEM.SOC.(2009) 131,14168-14169
 35. Group-4 Transition-Metal Boryl Complexes : Syntheses, Structures, Boron-Metal Bonding Properties, and Application as a polymerization Catalyst
Tomomi Terabayashi, Takashi Kajiwar, Makoto Yamashita, and Kyoko Nozaki
AM.Chem.SOC(2009) 131, 14162-14163
 36. Syntheses of PBP Pincer Iridium Complexes : A Supporting Boryl Ligand
Yasutomo Segawa, Makoto Yamashita, and Kyoko Nozaki
J.AM.CHEM.SOC.(2009) 131,9201-9203
 37. Diphenylphosphino-or Dicyclohexylphosphino-Tethered Boryl Pincer Ligands : Syntheses of PBP Iridium(III) Complexes and Their Conversion to Iridium-Ethylene Complexes
Yasutomo Segawa, Makoto Yamashita, and Kyoko Nozaki
Organometallics (2009) 28, 6234-6242
 38. Rational Design of Highly Effective Asymmetric Diels-Alder Catalysts Bearing 4,4'-Sulfonamidomethyl Groups
Akira Sakakura, Rei Kondo, Yuki Matsumura, Matsujiro Akakura, and Kazuaki Ishihara
J.Am.Chem.Soc.2009,131,17762-17764
 39. Quantum-Chemical Study of Neutral Lewis Base Catalyzed Allylation of Aldehydes with Allyltrichlorosilanes
Ken Sakata and Hiroshi Fujimoto
Organometallics 29,1004-1011 (2010)

40. Qualitative Prediction of Conduction Band Valley Profile in Silicon Thin Films from Bulk Properties by Density Functional $k \cdot p$ Perturbation Theory
Jun Yamauchi
J.Comput Theor.Nanosci.6 2559-2566 (2009)
41. The effect of microscopic inhomogeneities in acetone/methanol binary liquid mixtures observed through the Raman spectroscopic noncoincidence effect
Maurizio Musso, Maria Grazia Giorgini, Hajime Torii
J.Mol.Liq.147 (1.2),37-44 (2009)
42. Nature of vibrational frequency modulations and the related one- and two-dimensional vibrational spectral features analysed for the amide I mode of tetraalanine in aqueous solution
Hajime Torii
Mol.Phys.107 (18), 1855-1866 (2009)
43. Properties of Halogen Atoms for Representing Intermolecular Electrostatic Interactions Related to Halogen Bonding and Their Substituent Effects
Hajime Torii, Masaki Yoshida
J.Comput.Chem.31 (1), 107-116 (2010)
44. The influence of alkaline earth ions on the structural organization of acetone probed by the noncoincidence effect of the ν (C=O) band : Experimental and quantum chemical results
Maria Grazia Giorgini, Hajime Torii and Maurizio Musso
Phys.Chem.Chem.Phys.12 (1), 183-192 (2010)
45. The role of bridging group of cyclopentadienyl ligands for the Ziegler-Natta catalysis : Theoretical Study
S.Sakai, Y.Kojima
Topics in Catalysis,52,772-778 (2009)
46. 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)
47. Electronic structure of the mixed aluminum and sodium cluster Al_2Na
L.Lin, Y.Kita, T.Udagawa, S.Sakai, M.T.Nguyen
Chem Phys.Lett,476,236-239 (2009)
48. Theoretical studies on the role of bridging group of CGC type ligands for the Ziegler-Natta catalysis
S.Sakai, Y.Kojima,
J.Organometallic Chem.694,3276-3280 (2009)
49. Production of hydrogen from reactions of methane with boranes
S.Swinnen, V.S.Nguyen, S.Sakai, M.T.Nguyen
Phys.Chem.Chem.Phys.11,9703-9709 (2009)
50. Theoretical Studies on the Structures and the Aromaticity for Condensed Cyclobutadienoids Series: The Combination of Kekule Structures
S.Sakai, T.Udagawa, Y.Kita
J.Phys.Chem,A,113, 13964-13971 (2009)
51. Driving force of metallo (Mg-H and Mg-Cl)-ene reaction mechanisms
T.Yamada, T.Udagawa, S.Sakai
Phys.Chem.Phys.12,3799-3805 (2009)
52. Photoinduced dynamics in the one-dimensional two-orbital degenerate Hubbard model
Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, Ken-ichi Hino
J.Phys .Conf. Series, 200 (2010) 012109
53. $K_2Cr_8O_{16}$ predicted as a Half-Metallic Ferromagnet : Scenario for a Metal-Insulator Transition
M.Sakamaki, T.Konishi, and Y. Ohta
Phys.Rev.B 80,024416/1-6 (2009)
54. Nonquasiparticle states in the half-metallic ferromagnet simulated by the two-band Hubbard model
K.Nakano, T.Shirakawa, Y. Ohta
J.Phys.:Conf.Ser.200,012143/1-4 (2010)
55. A new half-metallic ferromagnet $K_2Cr_8O_{16}$ predicted by an ab-initio electronic structure calculation
M.Sakamaki, T.Konishi, T.Shirakawa, Y.Ohta
J.Phys.:Conf.Ser.200,012172/1-4 (2010)

56. Magnetic susceptibility and saturation magnetic field in the t - J_2 - J_3 - K model : ^3He on graphite
K.Seki, Y.Ohta
J.Phys.:Conf.Ser.**200**,022056/1-4 (2010)
57. Theoretical studies of absorption cross sections for the $\text{C}^1\text{B}_2\text{-X}^1\text{A}_1$ system of sulfur dioxide and isotope effects
Ikuo Tokue, Shinkoh Nanbu
J.Chem.Phys,**132**,024301 (2010)
58. Excited States of Fluorescent Proteins, mKO and DsRed : Chromophore-Protein Electrostatic Interaction Behind the Color Variations
Hasegawa.J, Ise.T, Fujimoto.K, Kikuchi.A, Fukumura,E, Miyawaki.A, Shiro,Y
J.Phys.Chem.B,**114**,2971-2979 (2010)
59. Generalizing the bra state in the symmetry-adapted cluster singles and doubles method and the second-order perturbation correction
Hasegawa.J, Obata.A, Matsuda.K
Chem.Phys.Letters,**486**,84-88 (2010)
60. Color Tuning Mechanism of Human Red, Green and Blue Cone Pigments: SAC-CI Theoretical Study
Fujimoto.K, Hasegawa.J, Nakatsuji.H
Bull.Chem.Soc.Jpn.**82**, 1140-1148 (2009)
61. Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Paris
Katsumasa Kamiya, Mauro Boero, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama, Yasuteru Shigeta
J.Phys.Chem.B **114**,6567-6578 (2010)
62. Nucleophilic substitution reaction at an sp^2 carbon of vinyl halides with an intramolecular thiol moiety : synthesis of thio-heterocycles
Lei,M-Y, Xiao,Y-J, Liu,W-M, Fukamizu.K, Chiba.S, Ando.K, Narasaka.K
Tetrahedron **65**, 6888-6902 (2009)
63. Coordination-Insertion Copolymerization of Fundamental Polar Monomers
Akifumi Nakamura, Shingo Ito, Kyoko Nozaki
Chem.Rev.**109**,5215-5244 (2009)
64. Selectivity Control in Gold-Mediated Esterification of Methanol
Bingjun Xu, Xiaoying Liu, Jan Haubrich, Robert J.Madix, Cynthia M.Friend
Angew.Chem.Int.Ed.**48**,4206-4209 (2009)
65. A Theoretical Investigation on Stability and Chemical Shifts in ^{13}C NMR of Formaldehyde Encapsulated in Faujasite Zeolites
Mitsuru Tomita, Yoichi Masui, Makoto Onaka
J.Phys.Chem.Lett, **1**,652-656 (2010)
66. Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopies of Intermolecular Motions in Liquid Water
Takuma Yagasaki, Shinji Saito
ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH **42**,9,1250-1258 (2009)
67. Ultrafast energy relaxation and anisotropy decay of the librational motion in liquid water : A molecular dynamics study
Takuma Yagasaki, Junichi Ono, Shinji Saito
J.Chem.Phys,**131**,164511 (2010)
68. Multiple time scales hidden in heterogeneous dynamics of glass-forming liquids
Kang Kim, Shinji Saito
/Physical Review E **79**, 060501(R) (2009)
69. Slow dynamics in random media : Crossover from glass to localization transition
K.Kim, K.Miyazaki, S.Saito
EPL,**88** 36002 (2009)
70. Theoretical calculations of magnetic properties of the a-, b-, g- and d-phases of p-NPNN.
Okumura, M.; Nishimura, Y.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1768-1775.
71. Theoretical calculations of the pressure effect for the b-phase of p-NPNN.

- Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1898-1902.
72. Theoretical investigation of the interaction between oxygen molecules and small Au clusters using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method.
Okumura, M.
Catalysis Today **2009**, *143*, 282-285.
 73. Hydrogen Dissociation by Gold Clusters.
Fujitani, T.; Nakamura, I.; Akita, T.; Okumura, M.; Haruta, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 9515-9518.
 74. A kinetic study on the low temperature oxidation of CO over Ag-contaminated Au fine powder.
Iizuka, Y.; Miyamae, T.; Miura, T.; Okumura, M.; Date, M.; Haruta, M.
J. Catal. **2009**, *262*, 280-286.
 75. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes XIII : Singlet and Triplet Diradical Mechanisms of Hydroxylations With Iron-Oxo Species and P450 are Revisited.
Yamaguchi, K.; Yamanaka, S.; Isobe, H.; Shoji, M.; Saito, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Shimada, J.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3723-3744.
 76. Extended Hartree-Fock Theory of Chemical Reactions. IX. Diradical and Peroxide Mechanisms for Oxygenations of Ethylene With Molecular Oxygen and Iron-Oxo Species Are Revisited.
Yamaguchi, K.; Yamanaka, S.; Shimada, J.; Isobe, H.; Saito, T.; Shoji, M.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3745-3766.
 77. Theory of chemical bonds in metalloenzymes XII : Electronic and spin structures of metallo-oxo and isoelectronic species and spin crossover phenomena in oxygenation reactions.
Yamaguchi, K.; Shoji, M.; Isobe, H.; Yamanaka, S.; Shimada, J.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.
Polyhedron **2009**, *28*, 2044-2052.
 78. Resonating Coupled-Cluster CI Approach to Ion-Radical Systems : Comparison with the Unrestricted Coupled-Cluster Approach.
Yamanaka, S.; Nishihara, S.; Nakata, K.; Yonezawa, Y.; Okumura, M.; Takada, T.; Nakamura, H.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3811-3818.
 79. Symmetry and Broken-Symmetry in Molecular Orbital Descriptions of Unstable Molecules, 3. The Nature of Chemical Bonds of Spin Frustrated Systems.
Kawakami, T.; Takeda, R.; Nishihara, S.; Saito, T.; Shoji, M.; Yamada, S.; Yamanaka, S.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
J. Phys. Chem. A **2009**, *113*, 15281-15297.
 80. Quantum dynamic simulations for single molecular magnets using anisotropic spin models.
Kawakami, T.; Nitta, H.; Takahata, M.; Shoji, M.; Kitagawa, Y.; Nakano, M.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 2092-2096.
 81. BS DFT and BS HDFT Studies of Cr-Cr Sextuple Bond from the Viewpoint of Electron Correlation Effects.
Kitagawa, Y.; Nakanishi, Y.; Saito, T.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3315-3324.
 82. Approximately Spin-Projected Hessian for Broken Symmetry Method and Stretching Frequencies of F2 and Singlet O2.
Kitagawa, Y.; Saito, T.; Nakanishi, Y.; Kataoka, Y.; Shoji, M.; Koizumi, K.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3641-3648.
 83. Spin Contamination Error in Optimized Geometry of Singlet Carbene (1A1) by Broken-Symmetry Method.
Kitagawa, Y.; Saito, T.; Nakanishi, Y.; Kataoka, Y.; Matsui, T.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
J. Phys. Chem. A **2009**, *113*, 15041-15046.

84. Theoretical studies on electronic structures and magnetic interactions of $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot 2H_2O$ ($X=Cl, Br$) complexes.
Kitagawa, Y.; Ito, M.; Nakanishi, Y.; Saito, T.; Yamada, S.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1668-1671.
85. Theoretical study of magnetic interaction between C60 anion radicals.
Kitagawa, Y.; Nakanishi, Y.; Saito, T.; Koizumi, K.; Shoji, M.; Yamada, S.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1750-1753.
86. Electroconductive Porous Coordination Polymer $Cu[Cu(pdt)_2]$ Composed of Donor and Acceptor Building Units.
Takaishi, S.; Hosoda, M.; Kajiwarra, T.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, A.; Kitagawa, H.
Inorg. Chem. **2009**, *48*, 9048-9050.
87. Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, $[NiII/III_2(RCS_2)_4I]^-$ ($R = Et, n\text{-}Pr$ and $n\text{-}Bu$): Evidence of a Spin-Peierls Transition.
Mitsumi, M.; Yoshida, Y.; Kohyama, A.; Kitagawa, Y.; Ozawa, Y.; Kobayashi, M.; Toriumi, K.; Tadokoro, M.; Ikeda, N.; Okumura, M.; Kurmoo, M.
Inorg. Chem. **2009**, *48*, 6680-6691.
88. Theoretical investigation of thermal decomposition of peroxidized coeleterazines with and without external perturbations.
Isobe, H.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
J. Phys. Chem. A **2009**, *113*, 15171-15187.
89. Estimation of Effective Exchange Integral Value of Polyradical Systems Based on the Band Calculation.
Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Saito, T.; Kataoka, Y.; Matsui, T.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3632-3640.
90. Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases.
Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Shigeta, Y.; Saito, T.; Matsui, T.; Miyachi, H.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1714-1717.
91. Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases.
Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Shigeta, Y.; Saito, T.; Matsui, T.; Hiyachi, M.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, *28*, 1945-1949.
92. Transition state optimization based on approximate spin-projection (AP) method.
Saito, T.; Nishihara, S.; Kataoka, Y.; Nakanishi, Y.; Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Chem. Phys. Lett. **2009**, *483*, 168-171.
93. Theoretical Studies on Chemical Bonding Between Cu(II) and Oxygen Molecule in Type 3 Copper Proteins.
Saito, T.; Kataoka, Y.; Nakanishi, Y.; Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 3649-3658.
94. Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA.
Matsui, T.; Miyachi, H.; Nakanishi, Y.; Shigeta, Y.; Sato, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Hirao, K.
J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 12790-12795.
95. Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibility of proton-transfer reactions.
Matsui, T.; Sato, T.; Shigeta, Y.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, *109*, 2168-2177.
96. A resonating broken-symmetry CI study of cationic states of phenalenyl dimeric compounds.
Nishihara, S.; Yamanaka, S.; Nakata, K.; Kitagawa, Y.; Yonezawa, Y.; Okumura, M.; Nakamura,

- H.; Takeda, T.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, 28, 1628-1633.
97. Resonating broken Symmetry CI approach for ion-radical systems: Comparison with UHF, Hybrid DFT, and CASSCF-DFT.
 Nishihara, S.; Yamanaka, S.; Ukai, T.; Nakata, K.; Kusakabe, K.; Yonezawa, Y.; Nakamura, H.; Takada, T.; Yamaguchi, K.
Int. J. Quant. Chem. **2009**, 108, 2966-2977.
 98. A resonating broken symmetry CI approach for double-exchange magnetic systems.
 Nishihara, S.; Yamanaka, S.; Kusakabe, K.; Nakata, K.; Yonezawa, Y.; Nakamura, H.; Takada, T.; Yamaguchi, K.
J. Phys: Cond-Mat. **2009**, 21, 064227(1-5).
 99. Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods II : Cluster models of Jahn-Teller distorted K₂CuF₄ solid.
 Onishi, T.; Yamaguchi, K.
Polyhedron **2009**, 28, 1972-1976.
 100. 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.
 Koizumi, K.; Yamaguchi, K.; Nakamura, H.; Takano, Y.
J. Phys. Chem. A **2009**, 113, 5099-5104.
 101. 第 12 章 金クラスターの計算化学.
 奥村光隆
 「金ナノテクノロジー-その基礎と応用」
 春田正毅監修, CMC 出版, 東京, **2009**, pp.150-161.
 102. クラスター触媒の電子状態の理論的研究
 Theoretical investigation for the electronic state of cluster catalysts
 奥村光隆
 「生産と技術」社団法人生産技術振興会, **2009**, 61(4), 77-80.
 103. 計算機シミュレーションによる物質設計
 奥村光隆
 「東海化学工業会会報」東海化学工業会, **2009**, 262, 9-13.
 104. Derivatives of 5-Nitro-furan-2-carboxylic Acid Carbamoylmethyl Ester Inhibit RNase H Activity Associated with HIV-1 Reverse Transcriptase
 H.Fujii, E.Urano, Y.Futahashi, M.Hamatake, J.Tatsumi, T.Hoshino, Y.Morikawa, N.Yamamoto, J.Komano
J.Med.Chem. 52, 1380-1387 (2009)
 105. Reduced Catalytic Activity of P450 2A6 Mutants with Coumarin : A Computational Investigation
 W.Li, H.Ode, T.Hoshino, H.Liu, Y.Tang, H.Jiang
J.Chem.Theory Comput. 5, 1411-1420 (2009)
 106. Analysis on the Water Retaining Capacity of Membrane by Molecular Dynamics Simulations
 J.Yamagishi, Y.Imai, K.Mori, M.Suzuki, S.Neya, T.Hoshino
e-J.Surf.Sci.Nanotech. 7, 591-595 (2009)
 107. Molecular modeling of human cytochrome P450 2W1 and its interactions with substrates
 W.Li, Y.Tang, T.Hoshino, S.Neya
J.Mol.Graphics Model. 28, 170-176 (2009)
 108. Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations
 Hitomi Miyamoto, Myco Umemura, Takeshi Aoyagi, Chihiro Yamane, Kazuyoshi Ueda, Kazuhiro Takahashi
Carbohydrate Research .344, 1085-1094 (2009)
 109. Several transition states from ⁴C₁ to skew conformations of β -d-glucopyranose
 Youji Kurihara, Kazuyoshi Ueda
Carbohydrate Research 344, 2266-2269 (2009)

110. Hydroxyphosphine Ligand for Nickel-Catalyzed Cross-Coupling through Nickel/Magnesium Bimetallic Cooperation
N.Yoshikai, H.Matsuda, E.Nakamura
J.Am.Chem.Soc, 131, 9590-9599 (2009)
111. 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, 4099-4109 (2009)
112. Enantioselective Copper-Catalyzed Allylic Substitution Reaction with Aminohydroxyphosphine Ligand
N.Yoshikai, K.Miura, E.Nakamura
Adv.Synth.Catal, 351, 1014-1018 (2009)
113. Single-Molecular Quinone Pools : A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer
T.Nagata, Y.Kikuzawa, T.Nagasawa, Suleyman I.Allakhverdiev
Transaction of the Materials Research Society of Japan 34[3] 505-508 (2009)
114. Enhancement of electron transport by horizontal molecular orientation of oxadiazole planar molecules in organic amorphous films
Daisuke Yokoyama, Akiko Sakaguchi, Michio Suzuki, Chihaya Adachi
Applied Physics Lett, 95, 243303 (2009)
115. One-body Energy Decomposition Schemes Revisited Assessment of Mulliken-, Grid-, and Conventional Energy Density Analyses
Y.Kikuchi, Y.Imamura, H.Nakai
Int.J.Quant.Chem, 109, 2464-2473 (2009)
116. Quantitative Approach to the Understanding of Catalytic Effect of Metal Oxides on the Desorption Reaction of MgH_2
H.Hirate, Y.Saito, I.Nakaya, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, H.Nakai
Int.J.Quant.Chem, 109, 2793-2800 (2009)
117. Electronic Temperature in Divide-and-Conquer Electronic Structure Calculation Revisited : Assessment and Improvement of Self-Consistent Field Convergence
T.Akama, M.Kobayashi, H.Nakai
Int.J.Quant.Chem, 109, 2706-2713 (2009)
118. Extension of Density Functional Theory to Nuclear Orbital plus Molecular Orbital Theory : Self-Consistent Field Calculations with the Colle-Salvetti Electron-Nuclear Correlation Functional.
Bull.Chem.Soc.Jpn, 82, 1133-1039 (2009)
119. Divide-and-Conquer-Based Linear-Scaling Approach for Traditional and Renormalized Coupled Cluster Methods with Single, Double, and Noniterative Triple Excitations
M.Kobayashi, H.Nakai
J.Chem.Phys, 131, 114108 (2009)
120. Quantitative Evaluation of Catalytic Effect of Metal Chlorides on the Decomposition Reaction of $NaAlH_4$
H.Hirate, Y.Saito, I.Nakaya, H.Sawai, H.Yukawa, M.Morinaga, H.Nakai
Int.J.Quant. Chem. in press
121. Density Functional Method Including Weak Interactions : Dispersion Coefficients Based on the Local Response Approximation
T.Sato, H.Nakai
J.Chem.Phys, 131, 224104 (2009)
122. Observation by UV-Visible and NMR Spectroscopy and Theoretical Confirmation of 4-Isopropyltropolonate Ion, 4-Isopropyltropolone (Hinokitiol), and Protonated 4-Isopropyltropolone in Acetonitrile
J.Chem.Eng.Data, 55, 1986-1989 (2010)
123. Time-Dependent Hartree-Fock Frequency-Dependent Polarizability Calculation Applied to Divide-and-Conquer Electronic Structure Method
T.Touma, M.Kobayashi, H.Nakai
Chem.Phys.Lett, 485, 247-252 (2010)
124. Short-Time Fourier Transform Analysis of Real-Time Time-Dependent Hartree-Fock and Time-

- Dependent Density Functional Theory Calculations with Gaussian Basis Functions
T.Akama, H.Nakai
J.Chem.Phys, 132, 054104 (2010)
125. Extension of Energy Density Analysis to Periodic-Boundary-Condition Calculations with Plane-Wave Basis Functions
Y.Imamura, A.Takahashio, T.Okada, T.Ohno, H.Nakai
Phys.Rev.B, 81, 115136 (2010)
 126. Theoretical Study on Bond-Switching in 1,6-Diazohydrothio (6aS)pentallene (10-S-3) Systems Compared with Corresponding Oxygen Analogues
T.Atsumi, T.Abe, K.-y.Akiba, H.Nakai
Bull. Chem.Soc.Jpn, 83, 520-529 (2010)
 127. Application of Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory with the CV-B3LYP Functional to Core Excitations
T.Akama, Y.Imamura, H.Nakai
Chem.Lett, 39, 407-409 (2010)
 128. Acceleration of Self-Consistent-Field Convergence in Ab Initio Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations and Geometry Optimization
T.Atsumi, H.Nakai
Chem.Phys.Lett, 490, 102-108 (2010)
 129. Theoretical Study of Hypervalent Bonds in 1,6-Diazadihydro-and 1,6-Dioxadihydrohetero(6aX)pentallene (10-S-3) Systems (X=14-16 Groups)
T.Atsumi, T.Abe, K.-y.Akiba, H.Nakai
Bull.Chem.Soc.Jpn, in press
 130. Rules for excited states of degenerate systems : Interpretation by frozen orbital analysis
H.Nakai
pp.363-395 in Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems : Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry` Progress in Theoretical Chemistry and Physics, P. Piecuch, J.Mariani, G.Delgado-Barrio, S. Wilson (Eds.) (Springer, 2009)
 131. 理論化学における理論の革新
中井浩巳
別冊化学「化学のブレークスルー[理論化学編]」66-72 (2010)
 132. Divide-and-conquer approaches to quantum chemistry : Theory and implementation, in Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics
M.Kobayashi, H.Nakai
Methods and Applications, R.Zalesny, M.G.Papadopoulos, P.Mezey, J.Leszczynski (Eds) (Springer, 2010)
 133. Ab initio molecular dynamics simulation with internal constraint on photoisomerization of azobenzene in $n \rightarrow \pi^*$ state
Y.Ootani, K.Sato, A.Nakayama, T.Noro, T.Taketsugu
J.Chem.Phys, 131, 194306 (2009)
 134. Adsorption of Ethylene on Neutral Anionic and Cationic Gold Clusters
A.Lyslin and T.Taketsugu
J.Phys.Chem.C, 114, 2484-2493 (2010)
 135. Reactant Promoted Oxygen Dissociation on Gold Clusters
A. Lyslin, T.Taketsugu
J.Phys.Chem.Lett, 1, 1752-1757 (2010)
 136. The Danishefsky Phyranone Puzzle. An Explanation based on the Exterior Frontier Orbital Extension Model
Kaneno. D, Tomoda.S
Tetrahedron Lett, 50, 329-332 (2009)
 137. Theoretical Study on the Mechanism and Diastereoselectivity of NaBH_4 Reduction
Suzuki.Y, Kaneno.D, Tomoda.S
J.Phys.Chem.A, 113, 2578-2583 (2009)
 138. Quantum Computing using Rotational Modes of Two Polar Molecules

- K.Mishima, K.Yamashita
Chem.Phys, 361, 106 (2009)
139. Decoherence of intramolecular vibrational entanglement in polyatomic molecules
K.Mishima, K.Yamashita,
Int.J.Quant.Chem, 109, 1827 (2009)
 140. Free-Time and Fixed End-Point Optimal Control Theory in Quantum Mechanics
: Application to Entanglement Generation
K.Mishima, K.Yamashita
J.Chem.Phys, 130, 034108 (2009)
 141. Free-Time and Fixed End-Point Optimal Control Theory in Dissipative Media
: Application to Entanglement Generation and Maintenance
K.Mishima, K.Yamashita
J.Chem.Phys, 131, 14109 (2009)
 142. DFT-based First-principle Calculation of Nb-doped anatase TiO₂ and its Interactions with Oxygen
Vacancies and Interstitial Oxygen
H.Kamisaka, T.Hitosugi, T.Suenaga, T.Hasegawa, K.Yamashita
J.Chem.Phys, 131, 034702 (2009)
 143. Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-photon Properties of Cruciform Porphyrin
Pentamers Fused with Benzene Units
H.Uoyama, K.S.Kim, K.Kuroki, J.-Y.Shin, T.Nagata, T.Okujima, H.Yamada, N.Ono, D.Kim, H.Uno
Chem.Eur.J. 16, 4063-4074 (2010)
 144. Circular Dichroism and Absorption Spectroscopy for Three-Membered Ring Compounds Using
Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method
Tomoo Miyahara, Jun-ya Hasegawa, Hiroshi Nakatsuji
Bull.Chem.Soc.Jpn, 82,10, 1215-1226 (2009)
 145. Ruthenium Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes : Selenium and Tellurium Atom Transfer to a
Terminal Carbido Ligand
Y.Mutoh, N.Kozono, M.Tsuchida, K.Takano, Y.Ishii
Organometallics, 29, 519-522 (2010)
 146. Theoretical Study on the f-f Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Systems
M.Hatanaka, S.Yabushita
J.Phys.Chem, A 113, 12615-12625 (2009)
 147. A new quantum control scheme for multilevel systems based on effective decomposition by intense
laser fields
M.Sugawara
J.Chem.Phys, 130, 094103 (2009)
 148. The origin of the generalized anomeric effect : possibility of the CH/ σ and CH/ π hydrogen bonds
Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa,
Motohiro Nishio
Carbohydrate Res, 344(10), 1225-1229 (2009)
 149. Auger-electron spectra of F₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₃ obtained by using monochromatized synchrotron
radiation
S.Nagaoka, A.Nitta, Y.Tamenori, H.Fukuzawa, K.Ueda, O.Takahashi, T.Kakiuchi, Y.Kitajima,
K.Mase, I.H.Suzuki
J.Elec.Spectrosc.Rel.Phenom, 175,14-20 (2009)
 150. Identification of valence electronic states of aqueous acetic acid in acid-base equilibrium using site-
selective X-ray emission spectroscopy
Yuka Horikawa, Takashi Tokushima, Yoshihisa Harada, Osamu Takahashi, Ashish Chainani
Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Atsunari Hiraya, Shik Shin
Phys.Chem.Chem.Phys, 11, 8676-8679 (2009)
 151. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions
C.Huang, K.T.Wikfeldt, T.Tokushima, D.Nordlund, Y.Harada, U.Bergmann, M.Niebuhr,
T.M.Weiss, Y.Horikawa, M.Leetmaa, M.P.Ljungberg, O.Takahashi, A.Lenz, L.Ojamae,
A.P.Lyubartsev, S.Shin, L.G.M.Pettersson, A.Nilsson
Proc. Natl. Acad. Sci (USA), 106(36), 15214-15218 (2009)

152. Site-specific behavior in de-excitation spectra of $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in the Si 1 s excitation region
I.H.Suzuki, A.Nitta, H.Fukuzawa, K.Ueda, O.Takahashi, Y.Tamenori, S.Nagaoka
J.Chem.Phys, 131(16), 164309-8 (2009)
153. Hydrogen bonding in acetone clusters probed by near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions
Y.Tamenori, O.Takahashi, K.Yamashita, T.Yamaguchi, K.Okada, K.Tabayashi, T.Gejo, K.Honma
J.Chem. Phys, 131(17), 174311-9 (2009)
154. Chemical bond elongation following core-excitation of ammonia : resonant Auger spectra calculation
Osamu Takahashi, Kodai Matsuyama, Kiyohiko Tabayashi, Katsuyoshi Yamasaki
J.Phys.B : Atomic, Molecular and Optical Physics, 42(24), 245102-6 (2009)
155. Active Center Induced by Vibronic Interactions in $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$
T.Sato, N.Iwahara, K.Tokunaga, K.Tanaka, T.Tanaka
Topics in Catalysis 52, 808 (2009)
156. Electron-vibration interactions in triphenylamine cation : Why are triphenylamine-based molecules good hole-transport materials?
K. Shizu, T.Sato, K.Tanaka, H.Kaji
Chem.Phys.Lett, 486, 130 (2010)
157. Vibronic coupling density analysis for α -oligothiophene cations : A new insight for polaronic defects
K.Shizu, T.Sato, K.Tanaka
Chem.Phys, 369, 108 (2010)
158. Reduced vibronic coupling density and its application to bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)
K.Shizu, T.Sato, K.Tanaka
Chem.Phys.Lett, 491, 65 (2010)
159. Possible origin of modified EAG activity by point-fluorination of insect pheromones
Shuichi Hayase, Michel Renou, Toshiyuki Itoh
Future Med.Chem, 1(5), 835-845 (2009)
160. Theoretical Study on Exciton Recurrence Motion in Anthracene Dimer Using the Ab Initio MO-CL Based Quantum Master Equation Approach
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi
J.Phys.Chem, A, 113(18), 5455-5462 (2009)
161. 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, Hideaki Takahashi
Int.J.Nanoscience, 8, Nos. 1&2 123-129 (2009)
162. Electron donor solvent effects on the (hyper)polarizabilities of a singlet diradical molecule involving a boron atom.
Kazuki Kubota, Hideaki Takahashi, Hitoshi Fukui, Sean Bonness, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek, Masayoshi Nakano
Chem.Phys.Lett, 477, 309-314(2009) July ; erratum 479 171 (2009)
163. Theoretical study on third-order nonlinear optical properties in hexagonal graphene nanoflakes : edge shape effect
Hiroshi Nagai, Masayoshi Nakano, Kyohei Yoneda, Hitoshi Fukui, Takuya Minami, Sean Bonness, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, Edith Botek
Chem. Phys.Lett. 477, 355-359 (2009)
164. Hydration effects on the reaction with an open-shell transition state : QM/MM-ER study for the dehydration reaction of alcohol in hot water
Hideaki Takahashi, Fumihiko Miki, Hajime Ohno, Ryohei Kishi, Suguru Ohta, Shin-ich Furukawa, Masayoshi Nakano
J.Math Chem 46, 781-794 (2009)

165. Third-order nonlinear optical properties of open-shell singlet molecular aggregates composed of diphenalenyl diradicals
Masayoshi Nakano, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Takuya Minami, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi
Synthetic Metals 159, 2413-2415 (2009)
166. Control of third-order nonlinear optical properties of singlet diradical square planar metal complexes involving o-semiquinonato type ligands
Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Ryohei Kishi, Takuya Minami, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Masayoshi Nakano
Synthetic Metals 159, 2416-2418 (2009)
167. Remarkable two-photon absorption in open-shell singlet systems
Masayoshi Nakano, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Edith Botek, Benoit Champagne
J.Chem.Phys, 131, 114316-1-7 (2009)
168. Third-order nonlinear optical properties of trigonal rhombic and bow-tie graphene nanoflakes with strong structural dependence of diradical character
Kyohei Yoneda, Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, Edith Botek
Chem.Phys.Lett, 480 278-283 (2009)
169. Theoretical Study on Exciton Dynamics in Dendritic Systems : Exciton Recurrence and Migration
Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Takuya Minami, Kyohei Yoneda
Molecules, 14(9), 3700-3718 (2009)
170. Ab initio MO—CL based quantum master equation approach : exciton dynamics of weakly and strongly coupled J-type aggregates
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi
Synthetic Metals 159, 2194-2197 (2009)
171. Long-range corrected density functional theory study on static second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems
Ryohei Kishi, Sean Bonness, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano, Edith Botek, Benoit Champagne, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Takao Tsuneda
J.Chem.Phys, 132, 094107 (2010)
172. Exciton Recurrence Motion in Double-Ring Molecular Aggregates Induced by Two-Mode Circular-Polarized Laser Field
Takuya Minami, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano
J.Phys.C, 114, 6067-6076 (2010)
173. Signature of multiradical character in second hyperpolarizabilities of rectangular graphene nanoflakes
Hiroshi Nagai, Masayoshi Nakano, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Edith Botek, Benoit Champagne
Chemical Physics Letters, 489, 212-218 (2010)
174. Singlet Diradical Character from Experiment
K.Kamada, K.Ohta, A.Shimizu, T.Kubo, R.Kishi, H.Takahashi, E.Botek, B.Champagne, M.Nakano
J.Phys.Chem.Lett, 1, 937-940 (2010)
175. Theoretical investigation on the second hyperpolarizabilities of open-shell singlet systems by spin-underrestricted density functional theory with long-range correction Rang separating parameter dependence
S.Bonness, H.Fukui, K.Yoneda, R.Kishi, B.Champagne E.Botek, M.Nakano,
Chem.Phys.Lett.in press
176. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Systems : Diradical Character and Spin State Dependences
Masayoshi Nakano, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Takuya Minami, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, Edith Botek
AIP Conference Proceedings Volume 1108, pp.43-53 (2009)
177. Advances in Computational Science, edited by T.E. Simos and G.Maroulis, Quantum Master

- Equation Approach to Exciton Recurrence Motion in a Ring-Shaped Aggregate Complex Induced by Circular-Polarized Laser Field
Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Hiroshi Nagai, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano
CP1148, Computational Methods in Science and Engineering pp.330-333, 2009.Dec
178. Advances in Computational Science, edited by T.E. Simos and G.Maroulis, A Novel Quantum Chemical Approach to the Computation of the Solvation Free Energy of a Biological Molecule with Structural Flexibility,
Hideaki Takahashi, Yuichi Iwata, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano
CP1148, Computational Methods in Science and Engineering
 179. Development of a Quantum Chemical Method Combined with a Theory of Solutions-Free-Energy Calculation for Chemical Reactions by Condensed Phase Simulations
Hideaki Takahashi, Nobuyuki Matubayashi, Masayoshi Nakano
In: John R.Sabin and Erkki Brandas, editors Advances in Quantum Chemistry (Volume 59). Academic Press, p.283-351 (2010)
 180. Morphology of Vacancy Aggregates in carbon nanotubes : Thinning Control due to Interwall Interaction
M.Nishikawa, J.-I.Iwata, A.Oshiyama
Phys.Rev.B81, 205542 (2010)
 181. Atomic structures and energetic of 90-degree Dislocation cores in Ge films on Si (001)
Yoshitaka Fujimoto, Atsushi Oshiyama
Phys.Rev.B81, 205309 (2010)
 182. Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Pairs
K.Kamiya, M.Boero, K.Shiraishi, A.Oshiyama, Y.Shigeta
J.Phys.Chem.B 114, 6567-6578 (2010)
 183. Electronic-Structure Calculations for Carbon Nanotube Capacitor with a Dielectric Medium
K.Uchida, A.Oshiyama
Phys.Rev.B79,23544 (2009)
 184. Electronic properties of a carbon nanotube in field-effect transistor structure : A first-principles study
K.Uchida, S.Okada
Phys. Rev.B 79, 085402 (2009)
 185. Nonadiabatic ab Initio Dynamics of Two Models of Schiff Base Retinal
Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura
J.Phys.Chem, A 2009, 113, 4356-4366
 186. Carbonyl sulfide isotopologues : Ultraviolet absorption cross sections and stratospheric photolysis
Sebastian O.Danielache, Shinkoh Nanbu, Carsten Eskebjerg, Matthew S.Jonson, Naohiro Yoshida
J.Chem.Phys.131, 024307 (2009)
 187. Theoretical Study of Photophysical Properties of Bisindolylmaleimide Derivatives
Kenichiro Saita, Manabu Nakazono, Kiyoshi Zaitse, Shinkoh Nanbu, Hiroshi Sekiya
J.Phys.Chem.A 2009, 113, 8213-8220
 188. Initial Rotational Quantum state Excitation and Isotopic effects for the $O(^1D)+HC1 \rightarrow OH+C1$ (OC1+H) REACTION
Huan Yang, KE-LI Han, Shinkoh Nanbu, Gabriel G.Balint-Kurti, Hong Zhang, Sean C.Smith, Marlies Hankel
J.Theoretical and Computational Chemistry Vol8.Supp.1 1003-1024 (2009)
 189. Intramolecular energy transfer in 3-amino-N-(7-methoxy-4-methylcoumarin)Phthalimide
Manabu Nakazono, Kenichiro Saita, Chika Kurihara, Shinkoh Nanbu, Kiyoshi Zaitse
J.Photochem.Photobiology A:Chemistry 208 21-26 (2009)
 190. Quantum mechanical study of atomic hydrogen interaction with a fluorinated boron-substituted coronene radical
Hong Zhang, Sean C Smith, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura
J.Phys.,:Condens.Matter 21 144209(8pp) (2009)
 191. MASS-INDEPENDENT OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATION IN EARTH WIND :FIRST PRINCIPLE CALCULATION

- Akinori Yamada, Shinkoh Nanbu, Yasuko Kasai, Minoru Ozima
72nd Meeting of the Meteoritical Society
192. REVISTING THE CAI OXYGEN ISOTOPE ANOMALY
M.Ozima, A.Yamada, O.Abe, S.Nambu, Y.Kasai, Y.Kasai
72nd Meeting of the Meteoritical
193. Electronic structure and spectra of cupric acetate mono-hydrate revisited
Manabu Kyuzou, Wasuke Mori, Jiro Tanaka
Inorganica Acta 363, 930-934 (2010)
194. Projector Monte Carlo Method based on Slater determinants : Test application to singlet excited states of H₂O and LiF
Yuhki Ohtsuka, Shigeru Nagase
Chem.Phys.Lett, 485, 367-370 (2010)
195. Distinct features of matrix-assisted 6 μ m infrared laser desorption/ionization mass spectrometry in biomolecular analysis,
Michiko Tajiri, Takae Takeuchi, Yoshinao Wada,
Anal. Chem., 81(16), 6750-6755 (2009).
196. 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, Yuji Mikata,
Carbohydrate Res., 344, 613-626 (2009).

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成22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]
aa9	斉藤 真司	7	4	66～69
ac0	柳井 毅	4		
ac2	信定 克幸	5		
ac2	江 東林	1		
ac9	戸村 正章	1	2	27, 28
ad1	江原 正博	2	2	29, 30
ad2	奥村 久士	1		
ad3	邨次 智	1		
ad5	大迫 隆男	1		
ak7	薬師 久弥	4		
aq9	古川 貢	1		
av0	平田 文男	5		
ax6	宇理須 恒雄	4		
ax7	岡崎 進	11		
ay0	永瀬 茂	8	1	194
ay7	永田 央	1	1	113
ay9	櫻井 英博	1		
ca3	山内 淳	1	1	40
ca6	海野 雅司	1		
cb1	田仲 二郎	2	1	193
cb3	谷村 吉隆	6		
cb6	早瀬 修一	1	1	159
cc1	星野 忠治	6	4	104～107
cc2	長谷川 淳也	4	3	58, 59, 60
cc6	斎藤 峯雄	5		
cc8	岡本 祐幸	8		
cd2	榊 茂好	23		
cd3	中野 雅由	8	20	160～179
ce2	酒井 章吾	8	7	45～51
ce7	岩野 薫	1		
cf0	立花 明知	9		
cf1	山下 誠	3	4	34～37
cf4	南部 伸孝	3	8	185～192
cg2	鷹野 優	5	3	31, 32, 33
cg3	西野 正理	1		
cg4	関山 秀雄	1		
cg7	寺尾 貴道	1		
cg9	相田 美砂子	20		
ch1	立川 仁典	1		
ch7	常田 貴夫	3		
ch8	森永 正彦	15	4	4～7
ci1	赤倉 松次郎	1	1	38
ci2	田原 太平	7		
ci5	諸熊 奎治	20		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ci7	数納 広哉	7		
ci8	富永 圭介	4		
ci9	押山 淳	14	5	180～184
cj7	柚木 克之	1		
cj8	星 健夫	11		
cj9	小松崎 民樹	5		
ck3	大西 拓	1		
ck4	中村 卓	2		
ck5	中辻 博	8	1	144
cl1	小田 彰史	1		
cl3	北尾 修	2	2	23, 24
cl5	海老原 昌弘	7		
cl8	竹内 孝江	5	2	195, 196
cl9	山北 佳宏	3		
cm0	栗崎 以久男	2		
cm2	福田 豊	5	1	2
cm3	赤石 暁	1		
cm5	藤田 直也	1		
cm6	川野 聡恭	10		
cm7	水瀬 賢太	1		
cm8	神谷 克政	1	1	3, 61
cm9	森 寛敏	1		
cn2	森田 明弘	6	2	25, 26
cn7	高須 昌子	3		
cn8	尾曲 克己	1		
cn9	野崎 京子	3	2	63, 64
co0	石田 豊	2		
co1	新矢 時寛	3		
co5	山邊 信一	1		
co8	宮崎 充彦	3		
co9	Zhanpeisov Nurbosyn	1		
cp1	横山 大輔	2	1	114
cp2	鈴木 昭也	1		
cp3	中村 建介	1		
cp4	森脇 善紀	1		
cp8	川下 理日人	1		
cq0	真船 文隆	1		
cq7	中島 俊男	1		
cq8	前島 展也	1	1	52
cr0	河野 明男	2		
cr1	弓削 是貴	2		
cr2	高田 彰二	1		
cr3	重田 育照	1		
cr4	岩田 未廣	1		
cr5	武次 徹也	13	3	133, 134, 135

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
cr6	杉田 有治	5		
cr8	渡邊 千鶴	1		
cr9	尾中 篤	1	1	65
cs0	亀田 倫史	1		
cs2	印出井 努	1		
cs4	Hannes Raebiger	6		
cs6	梅寄 雅人	1		
cs7	長山 暁子	1		
cs8	中野 博生	1		
cs9	魚山 大樹	2	1	143
ct0	山門 英雄	2		
ct1	茨木 将	1		
ct2	佃 達哉	3		
ct4	平野 秀典	2		
ct6	岡崎 圭一	3		
ct7	宇津山 太吾	1		
ct9	上田 一義	1	2	108, 109
cu0	荻野 俊郎	2		
cu1	山本 陽介	1		
cu2	島崎 智実	1		
cu3	山口 潤一郎	1		
cu4	老木 成稔	2		
cu6	佐藤 慶治	2		
cu7	安田 修悟	1		
cv8	友田 修司	5	2	136, 137
cz0	徳江 郁雄	1	1	57
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	13	4	53～56
dl4	中川 幸子	4		
dp6	長岡 伸一	2	1	1
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	110, 111, 112
du6	島 信幸	5		
du7	高橋 修	10	7	148～154
dw5	山下 晃一	18	5	138～142
dx8	大和田 智彦	9		
dy7	奥村 光隆	8	34	70～103
ed8	古賀 伸明	3		
ee2	倭 剛久	5		
ee7	大峰 巖	7		
ee8	斎藤 晋	8		
eg2	藪下 聡	14	2	146, 147
eh3	近藤 保	4		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ei6	石田 俊正	3		
ek3	鷹野 景子	7	1	145
ek5	本多 一彦	1		
el7	武田 京三郎	1		
em1	鳥居 肇	1	4	41～44
em6	安藤 香織	1	1	62
eo6	永田 敬	2		
eq1	中井 浩巳	26	18	115～132
eq9	岡田 晋	7		
er1	斎藤 稔	4		
es4	森 聖治	6		
es5	高橋 順子	1		
es9	千住 孝俊	1		
et4	田中 一義	7	4	155～158
et7	萩田 克美	2		
et8	岩松 将一	1		
eu8	光武 亜代理	1		
ev3	木寺 詔紀	6		
ew6	波田 雅彦	9		
ew9	小野 倫也	7		
ex1	渡邊 香	1		
ex3	白石 賢二	7		
ex6	森下 徹也	2		
ex7	小田 竜樹	8		
ey1	佐伯 盛久	1		
ez2	北尾 彰郎	12		
ez3	秋山 亨	8	15	8～22
ez7	石田 豊和	1		
fa2	高橋 卓也	3		
fa5	坂田 健	1	1	39
oa2	野中 茂紀	2		
qa1	桑田 一夫	4		
qa2	加藤 太一郎	1		
qa3	寺田 透	1		
wa6	吉井 範行	2		
wa7	中井 浩巳	3		
wa8	荻野 俊郎	1		

センターレポート 10

平成 22 年 8 月発行
(2009 年 4 月～2010 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

