

3B1b

気相中および水溶液中における グルコースピラノースの構造と安定性についての理論化学的研究

○出射 早希子^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

¹広島大院理, ²広島大 Qulis

sakiko-idei@hiroshima-u.ac.jp

グルコースは最も豊富に存在している単糖である。ブドウ糖ともよばれ、脳では唯一栄養として吸収される分子である。グルコースの大部分は6員環であるピラノース型で存在している。グルコピラノースはC1不斉炭素原子をもつため、アノマー (α , β) とよばれる立体異性体が存在する。この α -アノマーと β -アノマーの違いにより多糖になったときの構造が変化する。デンプンは $\alpha 1 \rightarrow 4$ 結合と $\alpha 1 \rightarrow 6$ 結合でつながった多糖であり、らせん構造である。また、セルロースは $\beta 1 \rightarrow 4$ 結合でつながった多糖で直鎖構造であり、植物の細胞壁の成分である。そのためアノマーの平衡はとても興味深いものである。そのアノマーの存在比は $\alpha:\beta=36:64$ [1]と実測されている。さらに、2-5位の置換基がエクアトリアル位であるいす型配座 (図1) が安定であることが知られている [2]。本研究では、ヒドロキシルメチル基の配座が異なっている α -アノマーと β -アノマーの、それぞれの5つの回転異性体を考慮し、気相中と溶液中でどのように構造と安定性が異なるかについて考察する。

気相中での計算は、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化を行った。水溶液中での計算は、QM/MM-MD法を行った。MDの条件として、温度は300 Kで一定、タイムステップは0.2 fs、水の密度がおおよそ 1 g cm^{-3} になるように球の体積を変化させて、107個の水を加えた。水のモデルはTIP3Pである。5000ステップのMDを行った後、QM/MM全体を構造最適化した。非経験的分子軌道法の計算はGaussian09、QM/MM-MDの計算はHONDOを用いて行った。

気相中では、ヒドロキシル基が反時計回りに分子内水素結合ネットワークを作る方向に向いている構造が安定であると分かった。さらに、 α -アノマーが β -アノマーよりも安定であった。この安定性の違いは、アノマー効果として知られている1位のヒドロキシル基がアキシアル位にあるほうが安定であることと一致しており、 β -アノマーよりも α -アノマーのC1-O5結合が短く、C1-O1結合が長いことから確認することができた。水溶液中では、ヒドロキシル基が水と水素結合をするため、分子内水素結合ネットワークを作らないような方向に向いていることが分かった。そのため、水溶液中の安定構造と気相中の安定構造はヒドロキシル基の方向が大きく異なっている。また、 β -アノマーのほうが α -アノマーよりも分子間水素結合の数が多く、水溶液中では安定であることが見出された。さらに、グルコピラノース分子そのものでは最も不安定な回転異性体が、水和による安定化が大きく水溶液中では最も安定になることも見出された。水溶液中での β -アノマーの安定性は、 α -アノマーよりも1位のヒドロキシル基と環のO周りの電子密度が大きいことに起因する。

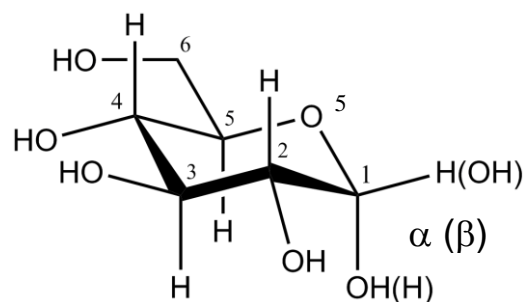


図1. グルコピラノースの構造

[1] D. Schumacher, L. W. Kroh, *Food Chem.*, **4**, 353 (1995).

[2] U. Schnupf, J. L. Willett, F. Momany, *Carbohydr. Res.*, **345**, 503-511 (2010).

3B2b

FMO4 法に基づく分子間相互作用の高性能解析

○福澤 薫^{1,2}, 渡邊千鶴², 塚本貴志^{1,2}, 沖山佳生², 中野達也^{2,3}, 田中成典⁴, 望月祐志^{2,5}

¹みずほ情報総研, ²東大生研, ³国立衛研, ⁴神戸大院シス情, ⁵立教大理

kaori.fukuzawa@mizuho-ir.co.jp, fukuzawa@iis.u-tokyo.ac.jp

フラグメント分子軌道(FMO)法は、タンパク質や DNA などの生体高分子の大規模電子状態を計算する手法の 1 つであり、これまで創薬分野における受容体ーリガンド相互作用解析などに用いられてきた。従来法は 2 体(FMO2)もしくは 3 体(FMO3)までのフラグメント展開に基づいており、フラグメント分割のサイズについては、タンパク質はアミノ酸残基単位、リガンドは分子単位として化学的な精度を保つのが標準的であった。そこではリガンドと相互作用するアミノ酸残基の特定を定量的に行うことができるが、論理的創薬に必要な、リガンドの官能基とアミノ酸の機能部位との相互作用を定量化することができなかつた。そこで、最近本研究グループでは、4 体展開まで考慮した FMO4 法への拡張を行い[1]、計算精度を向上するとともにより細かいフラグメント分割に対しても化学的な精度を持った議論ができるようになった[2]。タンパク質ーリガンド系では、リガンドを官能基単位、アミノ酸を主鎖と側鎖に分割しても精度を保つことができ、官能基ごとのファーマコフォア解析に適用できる。

インフルエンザウイルスのノイラミニダーゼ (NA) とタミフルとの相互作用を例に挙げると、従来法ではタミフル全体をひとまとめとした解析しか行えなかつたが、FMO4 法を適用してタミフルを 4 つの機能部位 (負イオン、正イオン、極性基、疎水基) に分割することによって、NA との相互作用を機能部位ごとに詳細に解析することができる (図 1)。また、FMO4 法による高精度化によって、ナノ結晶系への FMO 法の適用が可能となつてきた。SiO₂ クラスタとペプチドとの結合エネルギー計算では、4 体項の導入によって飛躍的に精度向上することがわかつた。

インフルエンザウイルスのノイラミニダーゼ (NA) とタミフルとの相互作用を例に挙げると、従来法ではタミフル全体をひとまとめとした解析しか行えなかつたが、FMO4 法を適用してタミフルを 4 つの機能部位 (負イオン、正イオン、極性基、疎水基) に分割することによって、NA との相互作用を機能部位ごとに詳細に解析することができる (図 1)。また、FMO4 法による高精度化によって、ナノ結晶系への FMO 法の適用が可能となつてきた。SiO₂ クラスタとペプチドとの結合エネルギー計算では、4 体項の導入によって飛躍的に精度向上することがわかつた。

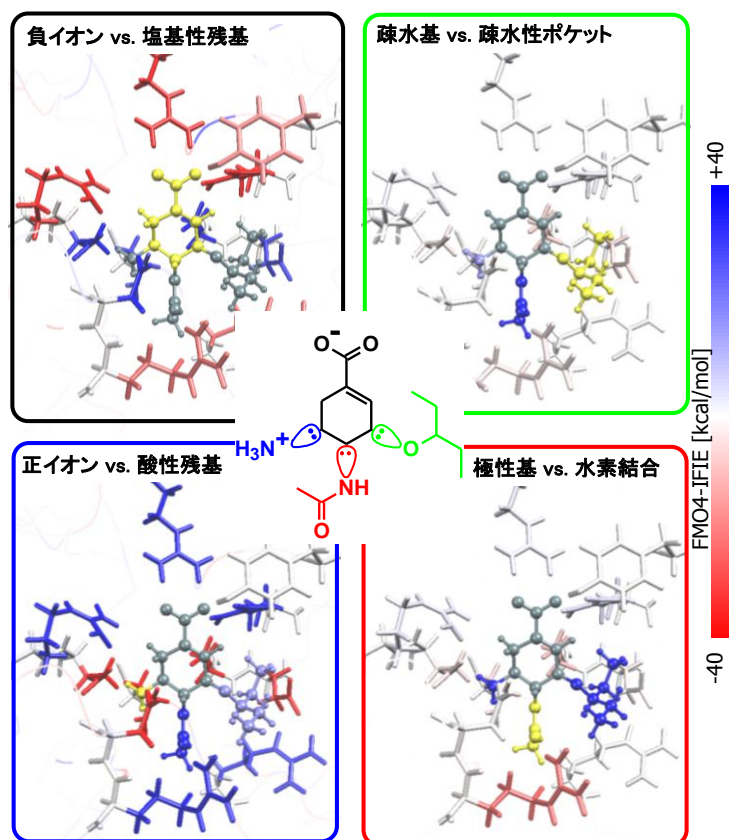


図 1 FMO4法によるインフルエンザNAとタミフルの相互作用解析

【謝辞】

本研究は文科省「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトおよび立教大学 SFR プロジェクトの支援を受けています。

【参考文献】

1. T. Nakano, Y. Mochizuki, K. Yamashita, et. al., *Chem. Phys. Lett.*, **523**, 128–133 (2012).
2. C. Watanabe, K. Fukuzawa, Y. Okiyama, et. al., to be submitted.

3B3a

一般相対性理論に基づく電子スピントルクの新しい描像

立花 明知

京大院工

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】電子スピントルクの本質を QED に基づいて理論的に明らかにすることにより、化学結合を始めとする既知の化学現象を統一的に理論的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができる。この際、QED の Cauchy 問題を解く必要があり、そのために解決しなければならない課題が輻射補正に基づく紫外発散の非摂動論的处理にある。摂動論的には、超対称性の導入によりこの紫外発散を有限に収めることができることが知られている。しかるに、実在の体系においては超対称性が破れている。実際、超対称性の破れに量子重力が関与する。ただし、量子重力の摂動論は機能しない。従って、電子スピンの Cauchy 問題に必然的に付随する紫外発散を処理する際、同時に、Heisenberg 表示に基づき、摂動論によらない超重力ダイナミクスの Cauchy 問題を解くことになる。この研究に関連した理論的発見のうち、ここでは、一般相対性理論に基づく電子スピントルクの新しい描像について報告する。

【理論】電子のストレステンソルの起源を Einstein の一般相対性理論に求め Einstein 方程式を解くことにより [1]、Einstein が発見した「時空の曲率が物体に働く重力を生み出す」、という測地線原理に加えて、「時空のねじれが電子スピンに働くトルクを生み出す」、という量子電子スピン渦原理を発見した [2] :

$$\varepsilon^{A\mu\nu} + \tau^{A\mu\nu}(g) = 0 \quad (1)$$

実際、Eq. (1) から、Minkowski 時空における電子スピン \vec{s} の時間発展は電子ストレステンソル $\vec{\tau}^\Pi$ の反対称成分 $\vec{\tau}^A$ のみによって導き出されることが示せる :

$$\vec{s}(t, \vec{r}) - \vec{s}(t_0, \vec{r}) = 2\vec{r} \times \int_{t_0}^t \left(\int_0^1 \text{div} \vec{\tau}^A(t', \lambda \vec{r}) \lambda d\lambda \right) dt' \quad (2)$$

この時、電子スピン渦度 $\text{rots} \vec{s}$ が重要な役割を演ずる。電子スピン渦度 $\text{rots} \vec{s}$ は、電子の運動量 $\vec{\Pi}$ を補う。電子スピン渦度 $\text{rots} \vec{s}$ の寄与を明示して、全角運動量 \vec{J} の保存則と電子の運動方程式は以下のように導かれる :

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{J} + \text{div} \left(\vec{r} \times (\vec{\sigma} - \vec{\tau}^S) \right) = 0 \quad ; \quad \vec{J} = \vec{r} \times \left(\vec{\Pi} + \frac{1}{2} \text{rots} \vec{s} \right) + \vec{r} \times \vec{G} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\Pi} + \frac{1}{2} \text{rots} \vec{s} \right) = \vec{L} + \vec{\tau}^S \quad (4)$$

ここに、 $\vec{\sigma}$ は Maxwell のストレステンソル、 $\vec{\tau}^S$ は電子ストレステンソル $\vec{\tau}^\Pi$ の対称成分、 $\vec{\tau}^S = \text{div} \vec{\tau}^S$ は張力、 \vec{L} は Lorentz 力である。

超重力ダイナミクスの Cauchy 問題を解くことにより、量子重力が生み出すスピントルクの新しい記述が可能となる。将来的に超対称粒子の存在が確認されれば、超重力スピントルクダイナミクスを駆動する具体的な超対称粒子描像が実証される [3]。

参考文献

[1] A. Tachibana, "General relativistic symmetry of electron spin torque," *Journal of Mathematical Chemistry* **50**, 669–688 (2012).

[2] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," In *Frontiers in Theoretical Chemistry: Concepts and Methods*, Taylor & Francis / CRC Press, in press (2012).

[3] A. Tachibana, to be published.

3B4a

ヘリウム様原子と人工原子におけるフントの規則と共役フェルミ孔

○佐甲 徳栄¹, 市村 淳²

¹日大理工, ²宇宙研

sako@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp

前期量子論の時代に原子分光学の分野で経験的に導かれたフントの規則は、同じ軌道配置を有しスピンの異なる状態間のエネルギー順序を予測する三つの規則であり、特にスピンに関する第一規則については、原子のみならず分子や人工原子についても成り立つことが知られている [1]. 最も簡単な例として He の一電子励起状態を考えると、与えられた軌道配置 $(1s)(nl)$ に対して、一重項と三重項のスピンの状態が存在し、フントの第一規則によれば、スピン多重度が大きい三重項状態の方が低いエネルギーをとる。一方この規則が成り立つ起源については、一電子エネルギーと二電子エネルギーの相対的な重要性に関する非常に長い議論の歴史にも関わらず、今日に至るまで議論が続いている [2]. 現在までにコンセンサスが得られていることによると、三重項が一重項よりも低いエネルギーをとる理由は、伝統的解釈として知られている「電子間反発が小さいから」ではなく、三重項は一重項よりもコンパクトな電子雲を持ち、その結果「核引力ポテンシャルによるエネルギー低下の利得が大きいから」であることが知られている [3]. 一方、何故三重項が一重項よりもコンパクトな電子雲を持つかについては、Boyd らが核電荷の遮蔽効果に基づく“less-screening”という概念によって説明を行っているが [4], 近年この解釈に対して疑問が呈されている [5].

最近我々は、この三重項状態が一重項よりもコンパクトな電子密度分布を持つ起源を明らかにすることを目的として、He 様原子を対象として FCI 波動関数の内部空間 (r_1, r_2, ϕ) における構造を調べ、通常のフェルミ孔の他に、共役フェルミ孔と呼ばれる「スピンの平行な一重項電子が占めることができない空間配置」が存在することを示している。この共役フェルミ孔という概念を用いると、一重項と三重項の電子密度分布の差の起源は次のように説明できる [6]: 核電荷 Z が大きい極限において完全に一致している一重項と三重項の電子密度分布は、 Z が小さくなるに従い、電子間反発ポテンシャルの強度が相対的に増加することによって、有意な差を生じる。一重項の電子対は同じ空間座標を占めることができるため、電子間反発ポテンシャルが発散する領域、すなわち、 $r_1 = r_2$, に、 Z が大きい極限において大きな確率密度を持つが、電子間反発ポテンシャルの強度が増加すると、この領域に存在する一重項の確率密度は電子間反発を避けて別の領域に移動する。このとき、一重項電子が占めることができない空間配置「共役フェルミ孔」が近傍に存在することによって、一重項の確率密度は動径座標がより大きな領域に移動する。その結果、一重項の電子密度分布は三重項の分布よりも広がることになり、逆に言えば三重項は一重項よりもコンパクトな電子密度分布を持つことになる。

本研究では、この共役フェルミ孔に基づく解釈がクーロン場以外の一般の多電子系に成り立つことを確かめるために、閉じ込めポテンシャルが調和型であることが知られている人工原子について、内部空間における波動関数を求め、その構造を調べた。特に人工原子については、He 様原子の場合とは異なり、閉じ込めが弱い場合においても一重項は三重項よりも大きな電子間反発を持つことが知られており [1], この He 様原子と人工原子の振る舞いの違いを、フェルミ孔および共役フェルミ孔の構造から議論する。

[1] T. Sako, J. Paldus, G.H.F. Diercksen, Phys. Rev. A 81,022501 (2010).

[2] T. Oyamada, K. Hongo, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, J. Chem. Phys. 133, 164113 (2010).

[3] E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 41, 656 (1964); *ibid.* 42, 4199 (1965).

[4] R.J. Boyd, Nature (London) 310, 480 (1984).

[5] Y. Sajeev, M. Sindelka, and N. Moiseyev, J. Chem. Phys. 128, 061101 (2008).

[6] T. Sako, J. Paldus, A. Ichimura, G.H.F. Diercksen, Phys. Rev. A 83, 032511 (2011).