

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008 ～ 2012

課題番号：20108017

研究課題名（和文） π 電子系の関与する生体エネルギー変換過程の理論とシミュレーション研究課題名（英文）Theory and simulation of biological energy transfer and conversion processes involving π -electron systems

研究代表者

安藤 耕司 (ANDO, KOJI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：90281641

研究成果の概要（和文）：

生体エネルギー変換の鍵となる蛋白質中の長距離電子移動反応の微視的機構を明らかにするために、大規模第一原理電子状態計算に立脚した電子移動経路解析の新技术を開発し、光合成反応中心に応用した。また、プロトン移動性有機分子結晶における協同的誘電相転移の機構解析、プロトンの量子波束シミュレーション手法の開発と応用において進展を得た。

研究成果の概要（英文）：

To elucidate microscopic mechanism of long-distance electron transfer reaction in proteins, that play key roles in biological energy transfers, a new method has been developed to analyze electron transfer pathways based on large-scale first-principles electronic structure calculations, and applied to electron transfers in photosynthetic reaction centers. Progress has been also made in the analysis of collective dielectric phase transitions in proton-transfer organic molecular crystals and development of quantum wave packet simulation method for proton dynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2011年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2012年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
総計	24,200,000	7,260,000	31,460,000

研究分野：理論生物物理化学

科研費の分科・細目：細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子移動、プロトンポンプ、エネルギー変換、生体分子

1. 研究開始当初の背景

呼吸鎖や光合成など、生命活動の根幹をなすエネルギー変換機構においては、酸化還元（電子移動）反応、酸塩基（プロトン移動）反応、プロトンポンプ、光エネルギー捕集（励起移動）などの量子性の高い化学素過程が関与す

る。これらにおいては、量子の非局在性がダイナミカルに変化することが、反応性や機能性を規定する主因子となり得る。これらの過程では、ほぼ例外なく π 電子系が関与し主要な役割を演じている。例えば、ヒスチジンやチロシンといったアミノ酸の他、ヘム、ク

ロコフィル、カロテノイド、ロドプシン、NAD(H)、キノンなどの補因子も π 電子系である。金属タンパク質においても、遷移金属の 3d 電子と配位子の π 軌道や孤立電子対が π 結合性を持つ。

2. 研究の目的

上記を背景に、本研究では、生体分子中において π 電子系が主要な寄与を示す量子移動諸過程の微視的機構を探るための基礎理論と分子シミュレーション手法を開発・応用し、これらが協同的に機能することで実現される生体エネルギー変換の動作原理を分子レベルで解明することを目的とした。

3. 研究の方法

電子移動、酸素還元、プロトンポンプが協働する膜タンパクであるチトクロム酸化酵素の機能解明を大課題に設定し、そこへ至る小課題として、(1) 銅イオン酸化還元中心の電子状態とダイナミクス、(2) プロトンポンプの経路探索と量子波束シミュレーション等に関する基盤的研究を推進することを当初の計画とした。研究の進展につれて、大規模第一原理電子状態計算に立脚した電子移動経路解析の新手法の開発と光合成反応中心への応用、プロトン移動性有機分子結晶における協同的誘電相転移の機構解析、プロトンの量子波束シミュレーション手法の開発と応用に重点を置いた

4. 研究成果

(1) 長距離電子移動反応の経路解析

電子移動反応の経路解析を、静的電子相関と軌道緩和効果を適切に取り入れた多配置自己無撞着波動関数に基いて実行する新手法を開発した。さらに大規模な蛋白質系への応用を目指し、フラグメント分子軌道線形結合法を出発点として架橋グリーン関数法およびトンネル電流解析法を実装し、光合成系における電子移動の経路解析に応用した。光合成系におけるキノン間の電子移動では、鉄イオンのヒスチジン配位錯体が電子移動を媒介するが、配位アミノ酸残基が共同的に寄与することにより、スピン状態の変化や亜鉛などの他金属イオンへの置換、さらには金属イオンの喪失によっても電子移動の機能が損われ難い安定性を示すことの機構を議論した。

(2) 水素結合性分子結晶の誘電物性

いわゆるゼロ次元水素結合系である有機分子結晶の誘電特性と相転移について、フラグメント分子軌道法による大規模な非経験的電子状態計算と、古典および量子モンテカルロ・シミュレーション法を組合せた解析を実

行した。分子の種々の近接構造パターンから、相対的プロトン変位が誘起する双極子分極の効果最も顕著な三量体構造を複数特定し、これらの分極効果を適切に取り入れることが、誘電相転移の記述に不可欠であることを明らかにした。

(3) 準量子的波束理論の開発と応用

プロトンなどの核の量子動力学を、実時間・実空間かつ現実的な分子モデルで記述するための量子波束法である準量子的波束法を開発・応用し、プロトン移動反応における媒質からの摩擦の効果、水素結合の構造同位体効果を解析した。この手法を現実的な分子波束動力学シミュレーションに実装し、水中の水素結合ネットワーク構造揺らぎや水素結合組み換えダイナミクスにおける量子効果を解析した。さらに、この波束理論を原子価結合理論と組合せることでフェルミ粒子系に拡張し、電子波束によって化学結合を精度よくコンパクトに記述できることを見出した。これらを組合せることにより、化学反応や液体水素、固体中の水素拡散などにおける電子と核のダイナミクスを Born-Oppenheimer 近似を越えて記述し得ることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

1. Hiroki Otaki and Koji Ando, Atoms-in-molecules analysis of the effect of intermolecular interactions on dielectric properties in hydrogen-bonded material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone, International Journal of Quantum Chemistry, 113, 386-392, (2013) 査読有 DOI: 10.1002/qua.24058
2. Junichi Ono, Kim Hyeon-Deuk, and Koji Ando, Semiquantal Molecular Dynamics Simulations of Hydrogen-Bond Dynamics in Liquid Water using, Spherical Gaussian Wave Packets, International Journal of Quantum Chemistry, 113, 356-365, (2013) 査読有 DOI: 10.1016/j.cplett.2012.02.073
3. K. Ando, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, Chemical Physics Letters, 523, 134-138 (2012) 査読有 DOI: 10.1016/j.cplett.2011.12.019
4. Nishioka and Koji Ando, Fragment Molecular Orbital Study on Electron Tunneling Mechanisms in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, Journal of Physical Chemistry B, 116, 12933-12945 (2012) 査

- 読有 DOI: 10.1021/jp3062948
5. Junichi Ono and Koji Ando, Semiquantal molecular dynamics simulations of hydrogen-bond dynamics in liquid water using multidimensional Gaussian wave packets, *Journal of Chemical Physics*, 137, 174503-1-18, (2012) 査読有 DOI: 10.1063/1.4762840
 6. Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, Intermolecular diatomic energies of a hydrogen dimer with non-Born-Oppenheimer nuclear and electron wave packets, *Chemical Physics Letters*, 532, 124-130 (2012) 査読有 DOI: 10.1002/qua.24146
 7. Nishioka and K. Ando, Pathway analysis of super-exchange electronic couplings in electron transfer reactions using a multi-configuration self-consistent field method, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 7043-7059, (2011) 査読有 DOI: 10.1039/C0CP01051K
 8. T. Joutsuka and K. Ando, Dynamics of Proton Transfer and Vibrational Relaxation in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 678-684 (2011) 査読有 DOI: 10.1021/jp108413p
 9. T. Joutsuka and K. Ando, Hydration Structure in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 671-677, (2011) 査読有 DOI: 10.1021/jp108147e
 10. H. Otaki and K. Ando, The role of intermolecular hydrogen bond on dielectric properties in hydrogen-bonded material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone: theoretical investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 10719-10728 (2011) 査読有 DOI: 10.1039/C1CP20264B
 11. H. Nishioka and K. Ando, Electronic coupling calculation and pathway analysis of electron transfer reaction using ab initio fragment-based method. I. FMO-LCMO approach, *Journal of Chemical Physics*, 134, 204109-1-12 (2011) 査読有 DOI: 10.1063/1.3594100
 12. T. Joutsuka and K. Ando, Vibrational spectroscopy and relaxation of an anharmonic oscillator coupled to harmonic bath, *Journal of Chemical Physics*, 134, 204511-1-12 (2011) 査読有 DOI: 10.1063/1.3594093
 13. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Quantum effects of hydrogen atoms on the dynamical rearrangement of hydrogen-bond networks in water, *Journal of Chemical Physics*, 132, 164507-1-5(2010) 査読有 DOI: 10.1063/1.3397809
 14. K. Ando, The axial methionine ligand may control the redox reorganizations in the active site of blue copper proteins, *Journal of Chemical Physics*, 133, 175101-1-9 (2010) 査読有 DOI: 10.1063/1.3495983
 15. K. Ando, Semiquantal valence-bond wavepacket description of chemical bonding, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 82, 2009, pp. 975-983 DOI: 10.1246/bcsj.82.975
 16. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Semiquantum molecular dynamics simulation of liquid water by time-dependent Hartree approach, *Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol. 131, 2009, pp. 064501-1-13 DOI: 10.1063/1.3200937
- [学会発表] (計 60 件)
1. 安藤耕司, Semiquantal Wave Packet Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen-Bond Dynamics in Water, Workshop on Structure and Dynamics of Water in Gas, Liquid and Solid Phases, 2012 年 11 月 28 日, 台湾大学・中央研究院原子興分子科学研究所
 2. Hirotaka Kitoh-Nishioka, Koji Ando, Electron Transfer Pathway Analysis in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, 2012 年 9 月 24 日, 日本生物物理学会年会, 名古屋大
 3. 安藤耕司, 電子とプロトンのダイナミクス, CMSI 第 1 部会「新物質新量子相の基礎科学」夏の学校 (招待講演) 2012 年 8 月 20-25 日, タカミヤビレッジホテル樹林 (山形県蔵王)
 4. Hirotaka Kitoh-Nishioka, Koji Ando, Electron transfer pathway analysis in large biomolecules, China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and computational Chemistry (招待講演), 2012 年 7 月 19 -23 日, 北京大学 (中国)
 5. 安藤耕司, Semiquantal Wave Packet Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen-Bond Dynamics in Water, 2012 Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces (招待講演), 2012 年 6 月 23 日, 台湾大学・中央研究院原子興分子科学研究所
 6. Hirotaka Kitoh-Nishioka, Koji Ando, FMO-LCMO 法を用いた長距離電子移動反応の理論的研究 II, 第 15 回理論化学討論会, 2012 年 5 月 25 日, 仙台市福祉プラザ
 7. Koji Ando, Electron Wave Packet Modeling of Chemical Bonding, JST International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems, 2012 年 5 月 11 日, 名古屋大学

8. Hirotaka Kitoh-Nishioka, Koji Ando, Fragment Molecular Orbital Study on Electron Tunneling Mechanism of Electron Transfer Reaction from Heme c-559 to Photo-oxidized Special Pair P960+ in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, JST International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems, 2012年5月10日, 名古屋大学
9. Hiroki Otaki, Koji Ando, Enhancement of dipole moment in hydrogen-bonded molecular crystal 5-bromo-9-hydroxyphenalenone: Computational study, NTHU-KAIST-KYOTO junior chemist symposium, 2012年2月15日, National Tsing Hua University
10. Hiroki Otaki, Koji Ando, The effect of intermolecular interactions on dielectric properties in hydrogen-bonded molecular crystal 5-X-9-hydroxyphenalenone (X=Br, I, Methyl), New Zealand Institute of Chemistry Conference 2011, 2011年11月29日, The University of Waikato
11. 小野 純一, 安藤 耕司, 楕円状ガウス波束を用いた水の準量子的分子動力学シミュレーション: 水素結合の組み換えに伴う核の量子揺らぎのメカニズム, 第5回分子科学討論会, 2011/9/23, 札幌コンベンションセンター
12. Hiroki Otaki, Koji Ando, Analysis of the effect of intermolecular interactions on dielectric properties in hydrogen-bonded material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, 2011年9月3日, 早稲田大学
13. Hirotaka Nishioka, Koji Ando, Electronic coupling calculation and pathway analysis of electron transfer reaction by using ab initio fragment-based method, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, 2011年9月3日, 早稲田大学
14. Koji Ando, Simple wavepacket modeling of electron and nuclear dynamics, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (招待講演), 2011年9月3日, 早稲田大学
15. 安藤 耕司, Semiquantum valence-bond wavepacket description of chemical bonding, 第27回化学反応討論会, 2011年6月10日, 東京工業大学
16. 西岡宏任, 安藤 耕司, FMO-LCMO法を用いた長距離電子移動反応の理論的研究, 第14回理論化学討論会, 2011年5月12日, 岡山大学
17. 大滝大樹, 安藤 耕司, 有機反強誘電体5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレンンにおける誘電物性の理論的研究, 第14回理論化学討論会, 2011/5/12, 岡山大学
18. 小野 純一, 安藤 耕司, 楕円状ガウス波束を用いた水の準量子的MDシミュレーション: 核の量子波束の異方性と揺らぎのメカニズム, 第14回理論化学討論会, 2011/5/12, 岡山大学
19. 小野 純一・金 賢得・安藤 耕司, 水の水素結合ダイナミクスにおける核の量子効果の理論的解析, 第33回溶液化学シンポジウム, 2010年11月17日, 京都大学百年時計台記念館2階国際交流ホール
20. 西岡宏任・安藤 耕司, Pathway Analysis of Electron Tunneling through Protein Media Using Divide-and-Conquer Electronic Structure Calculation, 日本生物物理学会第48回年会, 2010年9月20日, 東北大学川内キャンパス
21. 小野 純一・金 賢得・安藤 耕司, 準量子的分子動力学法による水の水素結合ダイナミクスの理論的解析, 第4回分子科学討論会, 2010年9月17日, 大阪大学豊中キャンパス
22. 西岡宏任・安藤 耕司, 分割統治(DC)電子状態計算を用いた蛋白質中電子移動反応のトンネル経路解析, 第4回分子科学討論会, 2010年9月16日, 大阪大学豊中キャンパス
23. 城塚達也・安藤 耕司, 希釈フッ化水素酸中の振動緩和とプロトン移動, 第13回理論化学討論会, 2010年5月23日, 北海道大学 学術交流会館
24. 金賢得・安藤 耕司, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water, American Chemical Society National Meeting, 2010年3月23日, San Francisco Moscone Center (USA)
25. Hirotaka Nishioka, Koji Ando, Long-distance electron tunneling through an α -helix or β -strand peptide backbone: Divide-and-conquer Hartree-Fock analysis, 名古屋大学生物物理国際シンポジウム, 2010年3月10日, 名古屋大学
26. 安藤 耕司, Semiquantal wavepacket modeling of reaction dynamics and chemical bonding, The 60th Okazaki Conference on "New Frontier in Quantum Chemical Dynamics (招待講演), 2010年2月23日, 分子科学研究所 (岡崎市)
27. 安藤 耕司, Metal-ligand d- π interaction in electron transfer mechanism of blue copper protein: A theoretical study, 日本生物物理学会年会, 2009年10月30日, アスティとくしま (徳島市)

28. 安藤耕司, Semiquantal valence-bond description of chemical bonding, Nonequilibrium Phenomena, Nonadiabatic Dynamics and Spectroscopy (招待講演), 2009年7月20日, Telluride, USA
29. 安藤 耕司, 水素結合構造とプロトン移動反応の準量子的解析, 計算科学研究センター・ワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」(招待講演), 2009年1月9日, 分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター

その他 31 件

[図書] (計 1 件)

1. 鬼頭-西岡宏任・安藤耕司, 高次 π 空間の創発と機能開発 4.1 節 光合成反応中心における長距離電子移動の経路解析, 5 ページ (分担), 2013 年, シーエムシー出版

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 耕司 (ANDO KOJI)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 90281641