

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 10 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：9029164

研究分野：理論生物物理化学

科研費の分科・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. 研究計画の概要

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する。具体的には、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、などに関する基盤的研究を推進する。

2. 研究の進捗状況

タンパク質中の長距離電子移動経路解析の新手法の開発と応用、青色銅タンパク質活性中心の電子状態変化と構造再配置における配位子揺らぎ制御の機構、プロトンポンプの量子波束シミュレーション手法の開発と応用、原子価結合電子波束法の開発などについて進展があった。(1)電子移動経路解析を高精度に実行するために、多配置自己無撞着場法を応用する新手法を開発した。これにより、空軌道を最適化した上で経路解析を実行することが初めて可能となった。(2)青色銅タンパク質の酸化還元中心の電子状態と構造変化について電子状態解析を行い、メチオン配位子の大きな熱的揺らぎが電子移動の速度を制御する役割を担っている可能性があることを見出した。(3)膜タンパク質を貫通するプロトンポンプの微視的機構解明に向けて、プロトンの量子性を適切に取り入れた準量子的時間依存ハートリー法という新

手法の開発を進め、水中の水素結合ネットワーク構造における量子効果について解析を行った。ゼロ点効果によって水素結合構造の組み換え運動が促進され、自己拡散係数が増大すること、水素結合の組み換えのような大振幅運動には、量子波束の幅の増大が常に伴うこと等の新知見を得た。(4)大規模分子系の電子状態を、均質かつコンシステントなモデルで記述することを目標とし、原子価結合電子波束法という新理論の開発を行った。これは、中心と幅を可変とするガウス型電子波束を用い、非直交原子価結合法によって化学結合を記述する新しいアイデアに基づく。水素化リチウムのポテンシャルエネルギー曲線に関する数値計算では、一電子当り波束一個の最小基底であるにも関わらず、電子相関効果を取り入れた高精度の非経験的分子軌道計算に遜色ない結果が得られた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

下記の雑誌論文リスト①のように、電子移動銅蛋白質の酸化還元中心に関する新しい知見を得た。また④により電子移動経路解析の新しい理論手法の開発に成功した。さらに、②③のように、プロトンポンプに関連する分子シミュレーション手法の開発に進展があった。

4. 今後の研究の推進方策

平成 23 年度には、まず分割統治法あるいはフラグメント分子軌道法を用いた大規模分子系の長距離電子移動経路解析プログラムを完成し、いくつかのテスト計算 (α ヘリックス、 β シート、水素結合系)の実行と解

析を行う。次に、青色銅タンパク質などの電子移動タンパク質へ応用する。これと並行して、有機ラジカル EL 分子の励起状態構造最適化と置換基依存性の解析を行う。また、ホタル・ルシフェラーゼに関する QM/MM 計算に着手する。平成 24 年度には、前年度までの結果を整理して論文を投稿する。準量子的時間依存ハートリー法をプロトンポンプに応用するためのポテンシャル関数の開発を行う。さらに、準量子的原子価結合波束法を生体分子系のシミュレーションに応用するためのパラメータおよび有効擬ポテンシャルの開発を行う。

5. 代表的な研究成果

(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 4 件)

- ① K. Ando, The axial methionine ligand may control the redox reorganizations in the active site of blue copper proteins, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, pp. 175101-1-9 (2010), 査読有
- ② T. Joutsuka and K. Ando, Hydration Structure in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 115, pp. 671-677 (2011), 査読有
- ③ T. Joutsuka and K. Ando, Dynamics of Proton Transfer and Vibrational Relaxation in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 115, pp. 678-684 (2011), 査読有
- ④ H. 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*, Vol. 13, pp. 7043-7059 (2011), 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① 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
- ② 西岡宏任、安藤耕司、多配置 SCF 法を用いた電子移動反応のトンネル経路解析、第 13 回理論化学討論会、2010 年 5 月 25 日、北海道大学
- ③ 安藤耕司、Quantum effects on hydrogen-bond network dynamics in water、第 26 回化学反応討論会、2010 年 6 月 2 日、広島大学
- ④ 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

- ⑤ 城塚達也、安藤耕司、水溶液中の振動緩和とプロトン移動、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 17 日、大阪大学
- ⑥ 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
- ⑦ 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
- ⑧ 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
- ⑨ 金賢得、安藤耕司、Semiquantum molecular dynamics simulation of liquid water、第 24 回分子シミュレーション討論会、2010 年 11 月 24 日、福井県県民ホール
- ⑩ 大滝大樹、安藤耕司、プロトン移動性分子結晶 5-プロモ-9-ヒドロキシフェナレノンの誘電物性に関する理論的研究、第 8 回 京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム、2010 年 12 月 3 日、京都大学福井謙一記念研究センター
- ⑪ 小野純一、安藤耕司、球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：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、スーパーコンピューターワークショップ 2011、2011 年 1 月 24 日、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター
- ⑫ 大滝大樹、安藤耕司、プロトン移動性分子結晶 5-プロモ-9-ヒドロキシフェナレノンの誘電物性に関する理論的研究、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 28 日、新潟大学

[その他]