

# 大学院教育支援機構 (DoGS) 海外渡航助成金 報告書

## Outcome report

計画名 Plan	コンピュータを用いた繊維図からの構造解析手法の研究
氏名 Name	大川一路
研究科・専攻・学年 Graduate school/Division/Year level	農学研究科森林科学専攻修士 1 年
渡航国 Country	フランス
渡航日程 Travel schedule	2024 年 12 月 9 日～2024 年 12 月 27 日

- ページ数に制限はありません。No limits on the number of pages
- 写真や図なども組み込んでいただいて結構です。You can include pictures or illustrations.
- 各項目について具体的に記述してください。Please fill in each item specifically.
- 日本語または英語で記載ください。Please use Japanese or English.

### 渡航計画の概要 Outline of the travel plan

物質のミクロな単位での構造を明らかにするためには、X線回折を使うことが一般的である。しかし、X線回折は試料の結晶性に大きく影響を受けるため、セルロースやフィブリンといった繊維状の高分子からは散漫な回折図(繊維図)しか得ることができない。そのため、繊維図の解析のため、様々なプログラムが開発されてきたがその多くはブラックボックス化されている。そのため、測定環境に応じて変更が可能なプログラムの開発が望まれている。

また、回折図から構造を明らかにするためには、「回折点に対するミラー指数付けと強度抽出」を行なったのち「ミラー指数と強度から構造精密化」を行うことが一般的である。「回折点に対するミラー指数付けと強度抽出」を行うプログラムをpythonで作成した。セルロース I-エチレンジアミン複合体はすでに結晶構造が報告されているため、このセルロース誘導体を用いてプログラムの妥当性を検討したいと考えている。そこで、構造精密化を行う必要がある。構造精密化ソフトとしてSHELXLが知られているが、本研究室にはソフトに対するノウハウがなかった。そこで、セルロース結晶学の第一人者である、フランス、グルノーブルに位置するフランス国立科学研究センター植物高分子研究所 CERMAV/CNRS の Dr. Nishiyama に訪問し、SHELXLの扱い方についてご教示していただいた。

さらに、キトサン結晶の熱膨張について分子動力学計算(MD)を用いて解明しようとしている。結晶構造解析した構造から、MDによって水素結合やヤング率などの物性値の予測はしばしば行われる手法である。しかし、MDは水中や気中での物性値をベースにして、力場を作っているため、結晶を再現するためには経験とノウハウが必要である。Dr. Nishiyamaはセルロース結晶の熱膨張のために、力場を改良した経験もある。そこで、Dr. NishiyamaからMDについてもご教示していただいた。

### 成果 Outcome

フランスにある CERMAV/CNRS にて 2 週間、Dr. Nishiyama からご指導をいただいた。

前半では SHELXL の使い方について教えていただいた。その結果、以前はできなかったソフトを動かすことができるようになった。さらに、SHELXL では入力ファイルとして、.ins ファイル(構造データ)と.hkl ファイル(強度データ)が必要である。今までは、出力された結果から.ins ファイルを改良する方法については未知であった。しかし、今回の渡航により、その術を教えていただき、より精度の高い構造ファイルを作ることが可能になった。

後半では MD におけるモデルの構築方法について教えていただいた。MD を行うためには、結合や電荷などモデルの形を特徴づける.top ファイルと分子の初期座標である.gro フ



Fig. 1 今回、訪問した CERMAV

ファイルが必要である。タンパク質などはよく MD を用いて解析が行われているため、自動的にそれらのファイルを構築する環境が整っているが、セルロースなどの高分子にはそれがないため、手動で作成する必要がある。そこで、Dr. Nishiyama の指導のもと、キトサン結晶の .top ファイルおよび .gro ファイルの作成を行なった (Fig. 2)。

以前から作成していたモデルでは温度に応じて結晶がすぐに崩壊してしまうという問題があったが、今回作成したモデルでは温度に応じて安定したモデルの作成に成功した。

最後に、海外大学における博士論文発表会に偶然立ち会うことができた。他国における博士論文やその発表方法などについて知見を深めることができ、非常によい経験になった。

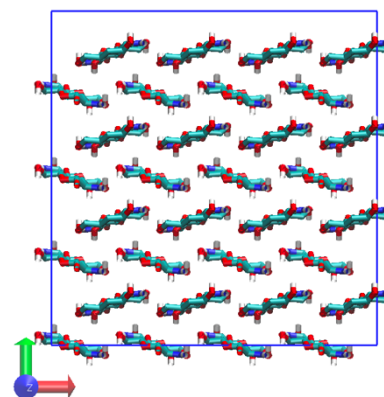


Fig. 2 作成したキトサンモデル

### 今後の展望 Prospects for the future

今回の渡航により、以前よりボトルネックになっていた問題点を全て解消することができた。

SHELXL を用いて python にて作成した「繊維図から強度を抽出するプログラム」の検証を行っていきたい。妥当性が確認できたら、そのプログラムを用いて未知の結晶構造を明らかにしていきたい。

また、MD ではモデルの構築は上手くできたものの、観測された物性値に一致するような力場の構築には至らなかった。今後は、物性を正しく評価できるように力場を改良していきたいと考えている。

最後に、今回の渡航のご支援いただいた大学院教育支援機構(DoGS)にここより感謝申し上げます。