

6-4 理論・計算分子科学研究領域

理論分子科学第一研究部門

斉藤 真司 (教授) (2005年10月1日着任)

甲田 信一 (助教)

TANG, Zhiye (助教)

CHANDRA, Amalendu (学振外国人招へい研究者)

小泉 愛 (特任研究員)

ZHU, Zhe (大学院生)

千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子系の機能に関する理論研究：時計タンパク質 KaiC における概日リズム
- b) 生体分子系の機能に関する理論研究：光合成タンパク質における励起エネルギー移動
- c) 凝縮系反応に関する理論研究：遅い揺らぎの中で進む構造変化・反応ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体分子系の機能に関して、シアノバクテリアにおける KaiC の概日リズムの解析を進めている。KaiB-KaiC 複合体形成は、ATP 加水分解により生じる ADP の C1 ドメインへの結合により起き、逆反応である ADP/ATP 交換の阻害により複合体形成が促進される、周期決定に重要な過程である。KaiB-KaiC 複合体形成速度の KaiC リン酸化依存性に関する実験結果および仮説に基づき、KaiC における ATP 加水分解、ADP/ATP 交換、構造変化を考慮した反応モデルを構築した。このモデルにより、ADP/ATP 交換の抑制による KaiB-KaiC 複合体形成の加速に KaiC の多量体性の重要性を明らかにした。
- b) 生体分子系の機能に関して、高等植物の光化学系 II 光捕集アンテナ複合体 LHCH における励起エネルギー移動・散逸に関する解析を進めている。励起エネルギー移動の解明には、LHCH 中のクロロフィルの励起エネルギーやその揺らぎの知見が不可欠である。一般的に、クロロフィルやカロテノイドのような大きな分子の電子状態計算には密度汎関数理論 (DFT) や時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) が用いられる。しかし、DFT 計算に用いられるパラメータは小分子に対する結果から決定されており、大きな分子に対する電子状態の適切な記述、とくに、分子周囲の環境の違いによる電子状態変化の記述は困難である。そこで、最近我々は、誘電率の異なる複数の溶液中のクロロフィル分子の電子状態計算に基づき、DFT/TD-DFT 計算に用いるクロロフィル分子のパラメータを決定し直し、様々な環境下にあるクロロフィル分子の励起エネルギーを適切に記述する電子状態計算を可能にした。現在、LHCH 中のクロロフィル分子の電子状態計算の結果を再現する分子動力学 (MD) 計算のためのパラメータの開発を進めている。また、励起エネルギー散逸の解明には、クロロフィル分子に加えてカロテノイド分子の電子励起状態の知見も不可欠である。TD-DFT 計算では二電子励起を考慮しておらず、二電子励起配置が重要となるカロテノイド分子の最低電子励起状態を適切に記述することができない。そこで、まず我々は、二電子励起も考慮した理論を DFT 計算に適用・

実装した。また、LHCII 中の多様な局所環境下にあるカロテノイド分子の電子状態を記述するため、カロテノイド分子の DFT 計算のパラメータを適切に決め直す必要がある。パラメータの決定に向け、現在、複数の溶液中におけるカロテノイド分子の励起状態の計算を行い、実験結果との比較を行っている。

- c) 凝縮系の構造変化・反応に関して、過冷却液体の構造変化や生体分子系の反応の解析を進めている。とくに、非ボアソン過程で表される反応と遅い運動の競合（動的乱れ）の解明を目指している。過冷却液体に関して、温度低下に伴い構造変化の頻度の大きなばらつき（真のレアイベント）で特徴づけられる再生過程に遷移し、弱エルゴード性の破綻の前兆を示すことを明らかにした。現在、温度とともにボアソン過程から再生過程へと遷移動的過程が変化する過冷却液体の構造変化が分子論的にどのように起こっているのか、とくに、状態や反応経路の多様性の変化の解明に向けた解析を進めている。

B-1) 学術論文

Y. FURUIKE, A. MUKAIYAMA, S.-I. KODA, D. SIMON, D. OUYANG, K. ITO-MIWA, S. SAITO, E. YAMASHITA, T. NISHIWAKI-OHKAWA, K. TERAUCHI, T. KONDO and S. AKIYAMA, “Regulation Mechanisms of the Dual ATPase in KaiC,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **119(19)**, e2119627119 (2022). DOI: 10.1073/pnas.2119627119

T. MORI and S. SAITO, “Molecular Insights into the Intrinsic Dynamics and Their Roles during Catalysis in Pin1 Peptidyl-Prolyl Isomerase,” *J. Phys. Chem. B* **126(28)**, 5185–5193 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02095.

T. KATO and S. SAITO, “Kohn–Sham Potentials by an Inverse Kohn–Sham Equation and Accuracy Assessment by Virial Theorem,” *J. Chin. Chem. Soc.* **70(3)**, 554–569 (2023). DOI: 10.1002/jccs.202200355

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2022–2024).

日中韓理論化学ワークショップ幹事 (2013–).

学会の組織委員等

5th China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2020–2022).

Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRCS2025) 組織委員 (2022–2025).

文部科学省、学術振興会、大学共同利用機関等の委員等

東北大学金属材料研究所 次世代研究者育成委員会委員 (2020–2023).

東北大学金属材料研究所 計算物質科学人材育成コンソーシアム運営協議会委員 (2022–2023).

その他

森野基金 運営委員会委員 (2020–).

計算物質科学協議会 運営委員会委員 (2020–).

B-8) 大学等での講義、客員

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2025年3月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「高等植物の光捕集アンテナタンパク質における効率的励起エネルギー移動の理論研究」, 齊藤真司 (2021年度-2025年度).

科研費若手研究,「シアノバクテリア時計タンパク質振動子の出力分子機構の理論的解明」, 甲田信一 (2022年度-2024年度).

B-11) 産学連携

受託研究, (株)ダイセル,「木質バイオマスの溶解シミュレーションに関わる共同研究」, 齊藤真司 (2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、生体分子系の機能および凝縮系のダイナミクスに関する理論研究を進めている。これらの研究に関する展望は、以下の通りである。

- a) 生体分子系の機能に関する研究の1つとして、時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構の解明に向け、様々なスケールでの解析を行っている。とくに、周期の決定に重要な KaiB と KaiC の複合体形成について数値モデルや分子動力学 (MD) 計算に基づく研究を進める。さらに、これらの結果をもとに、概日リズムに対する包括的な数値モデルの構築を目指す。
- b) 生体分子系の機能に関する2つ目の研究として、電子状態計算、MD 計算、密度行列の時間発展などを駆使し、高等植物の LHCII における励起エネルギー移動・散逸機構の解析を進めている。励起エネルギー移動に関しては、LHCII 系に対する適切な MD 計算を行うため、LHCII 中の個々のクロロフィル分子の電子状態を適切に再現する MD 計算のパラメータの決定を進めている。これらのパラメータを決定し、MD 計算により励起エネルギーおよびその揺らぎ、エキシトンの密度行列の時間発展などを解析することにより、LHCII における効率的励起エネルギー移動の機構の解明を目指す。
- c) 凝縮系のダイナミクスに関する研究として、化学反応論、確率過程論、計算科学的解析に基づき、凝縮系における構造変化や反応が如何に起こっているのかについて解析を進めている。これらの系では、系の熱力学的性質などにより構造変化や反応の時間スケールおよび動的過程の性質が変化し、定数と仮定していた反応速度が時間とともに大きく変動するようになる。(過冷却)液体の構造変化に現れる分類や反応座標を適切に決定し、動的過程の変化に伴う反応経路分布の変化や分類される状態の変化、さらに、fragility (ダイナミクスの温度変化) の異なるモデル過冷却液体における構造変化ダイナミクスの変化などの解明を目指す。また、このアイデアを生体分子系における生体酵素反応に展開し、基質分子の様々な濃度における生体分子系の反応の様相の変化の解明、それらの起源などの解明も目指す。