

## 6-2 理論・計算分子科学研究領域

### 理論分子科学第一研究部門

齊藤真司(教授)(2005年10月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子における励起状態ダイナミクスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成系では，発色団で吸収された光エネルギーが励起エネルギー移動により効率よく活性中心へと伝達される。しかし，各色素のエネルギーレベルがどのように決まり，それらが振動・構造揺らぎの影響をどの程度受け，高効率エネルギー移動がどのように達成されているのかについては明らかではない。これらに関する分子論的解明に向けて，Fenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質に含まれるバクテリオクロフィルの溶液中の電子励起状態の解析を進めた。
- b) 線形および非線形分光法により水の分子内および分子間ダイナミクスの解析を進めてきた。とくに，分子内運動のエネルギー緩和ダイナミクスに関する詳細な解析を行った。その結果，OH伸縮振動，HOH変角運動ともに，分子間回転運動(平衡運動)と強く非線形にカップルしていること，また，分子間回転運動がより低い波数領域にある分子間並進運動と強くカップルしているという我々の先行研究とあわせて，水の中でカスケード的な超高速エネルギー緩和が引き起こされていることを明らかにした。
- c) 高次非線形分光法のアイデアを展開し，多時間相関関数を利用し過冷却液体における動的不均一性の解析を進めてきた。Fragile液体からStrong液体にわたる数種類の過冷却液体の不均一ダイナミクスを系統的に解析し，温度低下に伴う不均一ダイナミクスの寿命の遅延化が系のfragilityと強く相関していることを明らかにした。また，過冷却水の熱力学的異常性についても解析を進めている。水は他の液体には見られない多くの熱力学的異常性を示すとともに，温度低下とともに異常性が増すことが知られている。過冷却状態におけるこのような熱力学的異常性の一つに，等積比熱には見られない等圧比熱の急激な増加がある。この定圧比熱の特異的温度依存性の分子論的起源について分子シミュレーションを用いた解析を進め，熱力学的異常性の起源となるダイナミクスの時間・空間スケールを明らかにした。

B-1) 学術論文

**K. KIM and S. SAITO**, "Multiple Length and Time Scales of Dynamic Heterogeneities in Model Glass-Forming Liquids: A Systematic Analysis of Multi-Point and Multi-Time Correlations," *J. Chem. Phys. (Special Topic of Glass Transition)* **138**, 12A506 (12 pages) (2013).

**M. HIGASHI, S. HIRAI, M. BANNO, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA**, “Theoretical and Experimental Studies on Vibrational Energy Relaxation of the CO Stretching Mode of Acetone in Alcohol Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 4723–4731 (2013).

**S. IMOTO, S. XANTHEAS and S. SAITO**, “Molecular Origin of the Difference in the HOH Bend of the IR Spectra between Liquid Water and Ice,” *J. Chem. Phys.* **138**, 054506 (8 pages) (2013).

**S. SAITO, I. OHMINE and B. BAGCHI**, “Frequency Dependence of Specific Heat in Supercooled Liquid Water and Emergence of Correlated Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **138**, 094503 (7 pages) (2013).

**S. IMOTO, S. XANTHEAS and S. SAITO**, “Ultrafast Dynamics of Liquid Water: Frequency Fluctuations of the OH Stretch and the HOH Bend,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044503 (7 pages) (2013).

**K. KIM, S. SAITO, K. MIYAZAKI, G. BIROLI and D. R. REICHMAN**, “Dynamic Length Scales in Glass-Forming Liquids: An Inhomogeneous Molecular Dynamics Simulation Approach,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 13259–13267 (2013).

**T. SUMIKAMA, S. SAITO and I. OHMINE**, “Mechanism of Ion Permeation through a Model Channel: Roles of Energetic and Entropic Contributions,” *J. Chem. Phys.* **139**, 165106 (8 pages) (2013).

#### B-3) 総説, 著書

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, “Fluctuations and Relaxation Dynamics of Liquid Water Revealed by Linear and Nonlinear Spectroscopy,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 55–75 (2013).

**K. OHTA, J. TAYAMA, S. SAITO and K. TOMINAGA**, “Solvation Dynamics of Vibrational State in Hydrogen-Bonding Solvents Vibrational Frequency Fluctuation Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method,” in *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*, M. D. Fayer, Ed., CRC Press (2013).

#### B-4) 招待講演

**S. SAITO**, “Molecular origin of anomalous temperature dependence of isobaric heat capacity of supercooled water,” 2013 NCTS April workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), April 2013.

**S. SAITO**, 「凝縮系ダイナミクス——超高速ダイナミクスから熱力学的性質の起源まで——」QCRI シンポジウム, 京都, April 2013.

**S. SAITO**, “Dynamics of Water: Fluctuation and Relaxation Revealed by Theoretical Two-Dimensional IR Spectroscopy,” 33<sup>rd</sup> International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, July 2013.

**S. SAITO**, “Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Supercooled Water,” 6<sup>th</sup> APCTCC (Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry), Gyeongju (Korea), July 2013.

**S. SAITO**, “Dynamics of water: Analysis of third-order nonlinear IR spectroscopy,” Telluride workshop on Vibrational Dynamics, Telluride (U.S.A.), July 2013.

**S. SAITO**, “Molecular Origin of Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Water: Spatio-temporal Analysis,” 246<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (U.S.A.), September 2013.

**S. SAITO**, 「過冷却水の特異的熱力学性質の動的起源」日本物理学会, 「液液転移——第2臨界点仮説を巡って——」徳島大学, September 2013.

**S. SAITO**, “Dynamics of water: From ultrafast dynamics to anomalous thermodynamic properties,” Department Seminar (BK21 plus) at Chungbuk National University, Cheongju (Korea), November 2013.

B-6) 受賞, 表彰

金 鋼, 日本物理学会若手奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

理論化学討論会世話人会委員 (2002–2009).

日本化学会東海支部幹事 (2007–2008).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007–2011).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

B-9) 学位授与

井本 翔, “Theoretical studies on ultrafast dynamics of liquid water using linear and nonlinear spectroscopy,” 2013年9月, 博士 (理学)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2), 「生体分子の構造遍歴ダイナミクスと機能発現の分子機構の理論的解明」 斉藤真司 (2013年度–2016年度).

科研費挑戦的萌芽研究, 「生体分子の構造変化に伴う状態遷移ダイナミクスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

日印共同研究, 「水および水溶液の構造とダイナミクス: 理論と実験」 斉藤真司 (2010年度–2011年度).

科研費基盤研究(B)(2), 「線形・非線形分光シミュレーションによる緩和および反応ダイナミクスの解明」 斉藤真司 (2010年度–2012年度).

科研費特定領域研究(計画研究)「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」 斉藤真司 (2006年度–2009年度).

科研費基盤研究(B)(2), 「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」 斉藤真司 (2004年度–2006年度).

C) 研究活動の課題と展望

光合成系における高効率エネルギー移動における励起エネルギー移動の解明に向けて, FMO タンパク質の電子状態計算を行い, ポテンシャルエネルギー面, 相互作用の解析をさらに進めている。過冷却水のダイナミクスに関して, 非常に低い温度の運動の解析を進めており, 動的に不均一な状態から静的に不均一な状態へとどのように変化していくかについて解析を行っている。また, 我々は多時間相関関数のアイデアを援用し, 世界に先駆けて不均一ダイナミクスの寿命の解析を行ってきた。この考えをさらに発展させ, 生体分子系等における構造変化・遍歴ダイナミクスへの展開を進めている。さらに, 生体分子の構造揺らぎ・変化と機能に関する研究にも着手した。

## 信 定 克 幸 ( 准 教 授 ) ( 2004 年 6 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ光応答理論及びその理論に基づく超並列プログラムの開発
- b) 金属クラスターにおけるプラズモン励起の解明
- c) 電極反応の理論
- d) 金属クラスターの電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノ構造体の柔軟な電子構造や化学的性質の多様性を活かし，更には光との相互作用の自由度を取り込んだ量子デバイスは，従前の電子デバイスや光デバイスとは異なる光・電子機能性を併せ持った有望な次世代量子デバイスと考えられる。しかし，その機能発現のメカニズムは複雑であるために実験的研究は未だ試行錯誤の連続であり，ましてや理論的研究では，極端に単純化した理論モデル系を対象として，実在系とかけ離れた定性的議論をしているだけである。この現状を打破するためには，実在に即したナノ構造体を対象としてその機能性発現のメカニズムを基礎的な観点から明らかにしつつ，その知見を踏まえた上で物質に任意の機能性を付加する計算科学的観点に立った指導原理を見出すことが必須である。我々は，ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが重要な鍵を握ると考える。本研究課題では，昨年度に引き続きナノ構造体における実時間・実空間電子・電磁場ダイナミクスを解明するためのナノ光応答理論の開発とその理論に基づく超並列第一原理計算プログラムの開発を行い，ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解することを目標として研究を進めた。本年度は特に世界最大規模の光励起電子ダイナミクス計算プログラムを開発することに成功した。
- b) 電子の集団励起（プラズモン励起）に起因するプラズモニック物質は極めて鋭敏な光応答特性を持ち，様々な光学過程の増感剤として働くことが期待されている。本研究課題では，貴金属クラスターにおける電子の集団ダイナミクスを時間依存密度汎関数理論に基づいて追跡し，表面増強ラマン散乱（SERS）のメカニズム解明を行った。また，金属クラスターの幾何学的配置を制御することによって SERS の強度を変化させることができることを示した。
- c) 電気化学反応は非常に古くから研究されている化学における最も重要な研究課題の一つであるが，最近ではその素過程を電子レベルで詳細に切り込もうとする実験的研究も盛んに行われている。一方，対応する量子論的取り扱いが極めて難しい。本研究課題では，Ag 電極 / Au 又は Ag 吸着系を対象としてその電圧印加環境下での電子状態の詳細を議論するための理論開発を行った。
- d) 金ナノクラスターや金・銅複合ナノクラスターの電子物性の研究を，国内外の実験グループと共同で行った。より具体的には，金クラスターへの銅原子ドーピングやリガンドの変化に対するクラスターの安定性に関する詳細な研究を行った。

B-1) 学術論文

A. DAS, T. LI, K. NOBUSADA, C. ZENG, N. L. ROSI and R. JIN, "Nonsuperatomic [Au<sub>23</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>16</sub>]<sup>-</sup> Nanocluster Featuring Bipyramidal Au<sub>15</sub> Kernel and Trimeric Au<sub>3</sub>(SR)<sub>4</sub> Motif," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18264–18267 (2013).

**T. IWASA, K. NOBUSADA and A. NAKAJIMA**, “Electronic and Optical Properties of Vertex-sharing Homo- and Hetero-Biicosahedral Gold Clusters,” *J. Phys. Chem. C* **46**, 24586–24591 (2013).

**Y. NEGISHI, W. KURASHIGE, Y. NIHORI and K. NOBUSADA**, “Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18736–18751 (2013).

**K. IIDA, T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Development of Open-Boundary Cluster Model Approach for Electrochemical Systems and Its Application to Ag<sup>+</sup> Adsorption on Au(111) and Ag(111) Electrodes,” *J. Chem. Phys.* **139**, 104101 (7 pages) (2013).

**W. KURASHIGE, K. MUNAKATA, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI**, “Synthesis of Stable Cu<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub> Nanoclusters (*n* = 1–9) Using Selenolate Ligands,” *Chem. Commun.* **49**, 5447–5449 (2013).

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Raman Enhancement by Plasmonic Excitation of Structurally-Characterized Metal Clusters: Au<sub>8</sub>, Ag<sub>8</sub>, and Cu<sub>8</sub>,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5424–5429 (2013).

#### B-3) 総説, 著書

**K. NOBUSADA**, “Near-Field Excitation Dynamics in Molecules: Nonuniform Light-Matter Interaction Theory Beyond a Dipole Approximation,” in *Progress in Nanophotonics 2*, M. Ohtsu, Ed., Springer-Verlag; Berlin Heidelberg, Chapter 1 (2013).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, “Toward unified first-principles calculations based on explicit light and matter interaction at nanoscale,” Sweden-Japan Collaboration Symposium: Exploring the Future of Light, Matter, and Information on the Nanoscale, Lund (Sweden), June 2013.

**K. NOBUSADA**, “Enhanced Raman Spectra by Plasmonic Excitation in Nearby Metal Clusters,” Japan-Korea Molecular Science Symposium: From Quantum to Life, Kobe (Japan), July 2013.

**K. NOBUSADA**, “Time-Dependent Density Functional Theory for Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures,” Gordon Research Conference on Time-Dependent Density-Functional Theory, Biddeford (U.S.A.), August 2013.

**K. NOBUSADA**, “Theory of Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures,” 2013 JSAP-MRS Joint Meeting, Nanoscale Materials Modification by Photon, Ion and Electron Beams II, Kyoto (Japan), September 2013.

**K. NOBUSADA**, “Unified first-principles calculations of near-field excitation dynamics in nanostructures,” Swiss-Japan Workshop on Light and Matter on the Nanoscale, Lausanne (Switzerland), October 2013.

信定克幸, 「ナノクラスターの高次構造と光・電子動的機能」分子理論化学セミナー, 京都, 2013年6月.

信定克幸, 「近接場光励起ダイナミクスの第一原理計算」応用物理学会シンポジウム: 計算科学・数理物理とナノフォトニクスの新たな融合の可能性, 京都, 2013年9月.

信定克幸, 「ナノ構造体の超並列第一原理計算と近接場光励起ダイナミクスへの展開」ナノフォトニクスオープンセミナー, 東京大学, 2013年11月.

信定克幸, 「ナノ物質における光と物質の相互作用理論」第9回励起ナノプロセス研究会, 東京, 2013年12月.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

日本物理学会領域1 (原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005-2006).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2006-2008).

理論化学討論会第3期世話人 (2009-).

次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム 運営委員会委員, 戦略課題小委員会(第2部会)委員, 人材育成・教育小委員会委員 (2011-).

### 学会の組織委員等

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

日韓共同シンポジウム実行委員 (2005).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2005-2006).

理論化学シンポジウム運営委員会代表 (2006-2008).

The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2010-2011).

## B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学計算科学研究センター, 共同研究員, 2006年6月-.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎理論化学」2013年7月23日-26日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点准教授, 2012年9月-.

## B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(A), 「ヘムタンパク質に結合した一酸化炭素分子の振動エネルギー緩和の動力学」信定克幸 (2000年-2002年).

科研費基盤研究(C), 「ナノメートルサイズの分子における多電子ダイナミクスの理論的研究」信定克幸 (2005年-2007年).

科研費特定領域研究(計画研究)「エネルギー散逸を伴う電子ダイナミクスの理論と材料物性」信定克幸 (2006年-2010年).

科研費基盤研究(B), 「近接場光励起による金属表面の局所電子ダイナミクスの理論」信定克幸 (2009年-2012年).

科研費基盤研究(B), 「光エネルギー変換のナノ光学理論と広帯域可視光応答ナノ構造体設計への展開」信定克幸 (2013年-2016年).

第1回理学未来潮流 Grant, 「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」信定克幸 (2001年-2002年).

松尾学術研究助成金, 「貴金属クラスターの電子・イオンダイナミクスの理論的研究」信定克幸 (2002年-2004年).

科研費特別研究員奨励費, 「複素座標法による超励起状態の研究」安池智一 (2000年-2003年).

科研費若手研究(B), 「表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用」安池智一 (2007年-2010年).

科研費若手研究(B), 「開放系電子状態理論による界面光分子科学の基礎研究」安池智一 (2011年-).

### C) 研究活動の課題と展望

柔軟な電子構造と化学的性質の多様性を持つナノ構造体は新規機能性を生み出す有力候補である。更にナノ構造体が光と相互作用することによって、光の自由度を露に取り込むことができれば、従前の電子デバイスや光デバイスとは異なる光・電子機能性を併せ持った有望な機能物質の開発へと繋がると期待できる。既にこのような期待の下に実験・理論研究が進められているが、その機能発現のメカニズムは複雑であるために実験的研究は未だ試行錯誤の連続であり、ましてや理論的研究では、極端に単純化した理論モデル系を対象として、実在系とかけ離れた定性的議論をしているだけである。この現状を打破するために、実在に即したナノ構造体を対象としてその光応答特性を解明するためのナノ光応答理論の開発とその理論に基づく超並列第一原理計算手法の開発が急務である。これらの理論と計算科学的手法から得られた知見を踏まえた上で物質に任意の機能性を付加する指導原理を見出すことが必須である。

柳 井 毅 (准教授) (2007年1月1日着任)

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) 光合成系 II 酸素発生中心への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」を根源とする化学現象や化学反応をターゲットに，その高精度な分子モデリングを可能とするような量子化学的な手法開発を目指している。特に着目するのは，多重化学結合と解離，ナノグラフェン，有機磁性体，生体反応中心などの共役分子の光化学・スピン物性，金属化合物の擬縮重電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その解明は大変興味を持たれている一方で，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題（多参照問題）である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は，原子間スケールで擬縮退した電子状態に由来する強い電子相関効果であり，この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し，既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。これまで，当研究室では，このような距離スケールな強い複雑な電子相関を記述するための厳密対角化法，ab initio 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法の新しい実装を開発してきた。また，この手法を利用した，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発 (DMRG-SCF) を行い，これまで絶対取扱不可能だと思われたサイズの大規模な CASSCF 計算を実現した。本研究では，密度行列繰り込み群を出発して動的電子相関を二次の摂動論から効率よく見積もる DMRG-CASPT2 (Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory) 法を開発した。CASPT2 法は，オリジナルには Roos らによって開発されてきたが，従来法では適用可能な活性化軌道のサイズに限界があったが，本手法はその適用サイズを飛躍的に広げた。DMRG-CASPT2 法を用いて， $\text{Cr}_2$  の解離ポテンシャルの計算に応用し，高精度に実験から見積もられたポテンシャル曲線を再現した。
- b) 光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクルと呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「 $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 (\rightarrow S_0)$ 」に沿って起こるとされており，反応中心の  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  クラスタは各ステップで Mn 酸化数を変化させ，最終的に水を分解するのに必要な電位を蓄えると予測される。ゆえに各ステップにおける Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり，XANES，XES や EPR，ENDOR などの分光実験と他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきたが，複数の同種金属が存在する事によりスペクトルが複雑になりその同定には曖昧さが残る。よって多配置理論を用いた量子化学計算により任意の構造における Mn イオンの個々の酸化状態の決定を行う。また，2011年に光合成系 II の X 線結晶解析が 1.9 Å の高分解能で達成されたことにより，酸素発生中心における水分解反応機構の解明は急速な進展を見せている。しかし，X 線回折により得られた構造 (XRD 構造) は EXAFS から予測された構造とは結合長など大きく異なる部分があり，密度汎関数理論から予測された構造 (QM/MM 構造) が後者を支持した事や，以前から  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  クラスタの X 線回折測定では X 線照射ダメージにより Mn が 2 価へと還元され構造歪みを伴う可能性が指摘されていたことから，その構造の妥当性は未だ議論となっている。以上の背景から，本研究ではマンガンの 3d 軌道と架橋酸素の 2p 軌道の計 35 軌道からなる活性軌道空間内の多配置効果を考慮した DMRG-CASSCF 法により  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  クラスタの高精度な波動関数を計算し個々の Mn の酸化状態の解析を

行った。また分光実験により同定され、現時点で正しいとされる S1 中間状態の酸化状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) を再現するか否かを指標とした構造の妥当性の検討を行った。解析の結果、QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) を再現したのに対し、XRD 構造においては O9,10 から Mn<sub>4,5</sub> への電荷移動状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4III</sup> Mn<sup>5II</sup>) が基底状態となった。励起状態計算をあわせて行った結果、この電荷移動状態は QM/MM 構造において基底状態より約 30 kcal/mol 高いエネルギーを持つ励起状態として存在することが確認され、参照となる (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) とは明らかに異なる電子状態である事が示された。

#### B-1) 学術論文

**Y. KURASHIGE, G. K-L. CHAN and T. YANAI**, “Entangled Quantum Electronic Wavefunctions of the Mn<sub>4</sub>Ca Cluster in Photosystem II,” *Nat. Chem.* **5**, 660–666 (2013).

**L. N. TRAN and T. YANAI**, “Correlated One-Body Potential from Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Alternative to Orbital-Optimized MP2 Method,” *J. Chem. Phys.* **138**, 224108 (12 pages) (2013).

**M. SAITOW, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Highly Scalable Multireference Configuration Interaction Theory with Internal Contraction of Density Matrix Renormalization Group Wave Function,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044118 (15 pages) (2013).

**F. LIU, Y. KURASHIGE, T. YANAI and K. MOROKUMA**, “Multireference Ab Initio Density Matrix Renormalization Group (DMRG)-CASSCF and -CASPT2 Study on the Photochromic Ring-Opening of Spiropyran,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4462–4469 (2013).

**J. CHALUPSKÝ and T. YANAI**, “Flexible Nuclear Screening Approximation to the Two-Electron Spin–Orbit Coupling Based on Ab Initio Parameterization,” *J. Chem. Phys.* **139**, 204106 (14 pages) (2013).

#### B-4) 招待講演

**T. YANAI**, “Some new approaches to electron correlation: orbital optimization; Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>; DMRG-MRCI,” New Frontiers in Electron Correlation, Telluride (U.S.A.) June 2013.

**T. YANAI**, “Entangled quantum electronic wavefunctions of biological systems: Density matrix renormalization group approach,” 246<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (U.S.A.), September 2013.

**T. YANAI**, “Quantum chemistry with density matrix renormalization group: Theory and applications to  $\pi$ -conjugated systems,” CECAM conference: Structure-property relationships of molecular precursors to organic electronics, Lausanne (Switzerland), October 2013.

#### B-6) 受賞, 表彰

**T. YANAI**, *Chemical Physics Letters* Most Cited Paper 2003-2007 Award.

**T. YANAI**, The Wiley-International Journal of Quantum Chemistry Young Investigator Award (The 49<sup>th</sup> Sanibel Symposium) (2009).

**T. YANAI**, Laureate, International Academy of Quantum Molecular Science (2013).

柳井 毅, 分子科学会奨励賞 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

その他

「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」理論・計算分子科学コミュニティWGメンバー (2007-2013).  
HPCI 戦略プログラム 分野2「新物質・エネルギー創成」コミュニティメンバー (2010-).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「基礎理論化学」2013年7月23日-26日.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2010年度).

科学技術振興機構CREST 研究,「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」柳井 毅, 研究分担 (2008年度-2009年度).

科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011年度).

科研費基盤研究(B),「非経験的密度行列繰り込み群法を基軸とする多状態間電子過程の理論構築と応用」柳井 毅 (2013年度-2015年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は,多参照な電子状態(電子が強く相関する状態)であり,理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題(多参照問題)である。問題の複雑さは,問題のサイズ(分子サイズ)に対して指数関数的に複雑化するので,この問題を解くのはなかなか容易ではない。当研究グループが開発を進める「密度行列繰り込み群(DMRG)」「DMRG-正準変換理論」「DMRG-CASPT2」は,いまままでにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。

## 計算分子科学研究部門

江 原 正 博 ( 教 授 ) ( 2008 年 6 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光，理論触媒化学

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- c) 内殻電子過程の理論精密分光
- d) 表面光化学と表面触媒化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の励起・吸収スペクトルの多くは溶液中で測定されるが，電子励起により分子内の電子分布は大きく変化するため，溶媒効果は無視できない。本年度は，多数の励起状態に対する溶媒効果を効率良く計算できる PCM-SAC-CI 理論の摂動法の開発を行った。この方法では，励起状態に対する溶媒効果を摂動展開し重要な項のみを考慮することで，PCM-SAC-CI 計算でボトルネックとなっていた自己無頓着反応場の繰り返し計算を回避することができる。しかも，溶媒効果は，各電子状態に特異的に計算するため，現在，簡便な方法としてスペクトル計算に用いられている線形応答法よりも，良い結果を得ることができる。この方法は，ナノカーボン化合物や有機金属化合物など，低エネルギー域に多数の励起状態が存在するような系に対し，特に有効な方法であり，金属 - ジイミン錯体の吸収スペクトルに対する溶媒効果を非常に良く再現することができた。
- b) 多環芳香族炭化水素は，炭素材料としての応用やグラフェンのモデルとしての性質等からその電子状態が注目されている。我々は，コロネンとその 拡張系の励起状態の精密な理論計算を行い，縮退した HOMO - LUMO 間の電子遷移における励起エネルギー準位がいかにして決まるのかを，軌道エネルギー，軌道間の相互作用，配置間の相互作用，及び電子相関の効果に着目して解析した。また，励起状態における van der Waals 相互作用をポルフィリンのモデルに対して計算した。フリーベースポルフィンでは，最低エネルギー状態が van der Waals クラスター中で高エネルギーシフトすることが観測されていたが，シフトの要因が励起状態における分散力であることが，我々の計算から示された。
- c) 自由電子レーザーや同時計測法の進展により，これまで観測ができなかった 2 サイトの内殻二電子イオン化状態 (tsDCH) や内殻二電子イオン化サテライトが観測された。実験との共同研究を行い，これらの状態の観測結果の解析を行った。特に， $N_2O$  や  $CO_2$  における DCH 状態やオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた次元および二次元のオージェスペクトルの結果の解析を行った。さらに，tsDCH 状態に付随する原子間緩和エネルギー (Interatomic Relaxation Energy) の意味について検討を行い，2 つのコアホール間の相互作用について緩和エネルギーの性質を明らかにした。
- d) アルミナ表面に担持された銀の微粒子は，水素分子を活性化する。我々は，アルミナ表面に吸着した銀クラスターによるモデル計算を行い， $H_2$  の結合解離のメカニズムを検討した。計算によると，アルミナ表面は  $H_2$  を解離する能力が高く，水素分子の活性化とそれに続く水素化触媒反応において，銀クラスターとアルミナの境界位置が重要な

役割を果たすことが明らかになった。また、金微粒子における空気酸化のモデル反応系を用い、Coupled-Cluster 計算と DFT 計算の比較を行い、微粒子触媒系における近似計算法の妥当性を検証した。

#### B-1) 学術論文

**R. FUKUDA and M. EHARA**, “Mechanisms for Solvatochromic Shifts of Free-Base Porphine Studied with Polarizable Continuum Models and Explicit Solute-Solvent Interactions,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 470–480 (2013).

**K. UEDA, S. YAMANAKA, K. NAKATA, M. EHARA, M. OKUMURA, K. YAMAGUCHI and H. NAKAMURA**, “Linear Response Function Approach for the Boundary Problem of QM/MM Methods,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 336–341 (2013).

**S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Mechanism of Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au<sub>8</sub><sup>-</sup>: A DFT Study,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 428–436 (2013).

**M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARPKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA**, “Absorption and Emission Properties of Various Substituted Cinnamic Acids and Cinnamates, Based on TDDFT Investigation,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 542–554 (2013).

**R. FUKUDA and M. EHARA**, “Theoretical Study on the Excited Electronic States of Coronene and Its  $\pi$ -Extended Molecules Using the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 445–451 (2013).

**H. KUNIYASU, A. SANAGAWA, D. NAKANE, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG, Y. LU and M. EHARA**, “ $\sigma$ -Bond Metathesis between M–X and RC(O)X’ (M = Pt, Pd; X, X’ = Cl, Br, I): Facile Determination of the Relative  $\Delta G$  Values of the Oxidative Additions of RC(O)X to an M(0) Complex, Evidence by Density Functional Theory Calculations, and Synthetic Applications,” *Organometallics* **32**, 2026–2032 (2013).

**M. TASHIRO, N. V. KRYZHEVOI, L. S. CEDERBAUM and M. EHARA**, “Polarization and Site Dependence of Interatomic Relaxation Effects in Double Core Hole States,” *J. Phys. B* **46**, 164012 (6 pages) (2013).

**D. BOUSQUET, R. FUKUDA, P. MAITARAD, D. JACQUEMIN, I. CIOFINI, C. ADAMO and M. EHARA**, “Excited State Geometries of Heteroaromatic Compounds: A Comparative TD-DFT and SAC-CI Study,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2368–2379 (2013).

**A. SANAGAWA, H. KUNIYASU, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG and M. EHARA**, “Facile Method of Halogen Exchange Method between Au(Cl)(L) and MeC(O)X (L = PPh<sub>3</sub> and IPr; X = Br and I) via  $\sigma$ -Bond Metathesis Supported by DFT Calculation,” *Chem. Lett.* **42**, 831–832 (2013).

**M. EHARA, R. FUKUDA, C. ADAMO and I. CIOFINI**, “Chemically Intuitive Indices for Charge-Transfer Excitation Based on SAC-CI and TD-DFT Calculations,” *J. Comput. Chem.* **34**, 2498–2501 (2013).

**R. FUKUDA and M. EHARA**, “Theoretical Study of the Electronic Excitations of Free-Base Porphyrin-Ar<sub>2</sub> van der Waals Complexes,” *J. Chem. Phys.* **139**, 074303 (10 pages) (2013).

**R. FUKUDA and M. EHARA**, “Electronic Excited States and Electronic Spectra of Biphenyl: A Study Using Many-Body Wavefunction Methods and Density Functional Theories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17426–17434 (2013).

**J. A. HANSEN, M. EHARA and P. PIECUCH**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au<sub>8</sub><sup>-</sup>: Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **117**, 10416–10427 (2013).

**Y. MORISAWA, M. YASUNAGA, R. FUKUDA, M. EHARA and Y. OZAKI**, “Electronic Transitions in Liquid Amides Studied by Using Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Chem. Phys.* **139**, 154301 (9 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

田中庸裕, 山田淳夫, 江原正博, 「特集 元素戦略プロジェクト 触媒・電池材料グループが目指すもの」*ぶんせき*, 分析学会, 5月号, 282–286 (2013).

B-4) 招待講演

**M. EHARA**, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules and Nanocluster Catalysis,” The 3<sup>rd</sup> ENSCP-IMS joint symposium,” Okazaki (Japan), February 2013.

**M. EHARA and R. FUKUDA**, “Photochemistry by SAC-CI and TDDFT,” TD-DFT Conference, Nantes (France), April 2013.

**M. EHARA**, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules,” International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress VIII), Pattaya (Thailand), May 2013.

**M. EHARA**, “Catalytic Reactions on Au and Au/Pd Nanoclusters,” The 6<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Gyeongju (Korea), July 2013.

**M. EHARA**, “Au and Au/Pd Catalysis,” Massey University, Auckland (New Zealand), November 2013.

**M. EHARA**, “Quantum Chemistry for Excited States,” SOKENDAI Asian Winter School Innovations and Challenges in Molecular Science From Basics to Cutting-Edge Researches, Okazaki (Japan), December 2013.

**M. EHARA**, “Some Recent Works on Excited States and Nanocluster Catalysts,” Recent Advances in Correlation Problems, Kolkata (India), December 2013.

江原正博, 「理論計算科学による光機能分子と微粒子触媒の研究」2012年度放射光連携研究ワークショップ, 東京, 2013年2月.

江原正博, 「理論計算によるルミネッセンスの化学」日本化学会第93春季年会「64-ルミネッセンス化学アンサンブル: 多彩な発光機能の基礎と実用展開」草津, 2013年3月.

江原正博, 「理論計算化学による光機能分子の光物性 ~ SAC-CI 法による研究 ~」先端化学・材料技術部会コンピューターケミストリ分科会講演会, 東京, 2013年6月.

**R. FUKUDA**, “Electronic excited states of large conjugated molecules studied by the direct SAC-CI method,” 93<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Asian International Symposium—Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry, Kusatsu (Japan), March 2013.

福田良一, 「電子励起状態の量子化学——近赤外光の利用と溶媒効果」第3回量子化学ウインタースクール~基礎理論と分子物性の理論~ TCCI ウインターカレッジ: 量子化学, 岡崎, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–2013).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012).

### 学会の組織委員等

The XII<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

The VII<sup>th</sup> Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The V<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Organization Committee (2012–2013).

### 学会誌編集委員

*J. Comput. Chem.*, Editor (2012–).

### その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–).

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」CMSI 運営委員会委員, 企画室会議委員, 部会小委員会委員企画室 (2009–).

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 ナノ統合ソフト担当 (2008–2011).

## B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」2013年5月16日–17日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点教授, 2012年9月–.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点助教, 2012年9月–.(福田良一)

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「生物と機能性材料におけるMCDスペクトル」江原正博 (2001年–2002年).

科研費特定領域研究(計画研究)「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」江原正博 (2006年–2009年).

科学技術振興機構シーズ発掘試験研究, 「光機能分子における励起ダイナミクスの精密解析と理論テクノロジー」江原正博 (2007年).

科学技術振興機構CREST研究, 「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」江原正博, 研究分担 (2008年–2012年).

科研費基盤研究(B), 「内殻電子過程の超精密理論分光」江原正博 (2009年–2011年).

科研費基盤研究(B), 「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」江原正博 (2012年–2014年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」江原正博 (2012年–).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト, 「自然界における生体分子の非対称性の起源」江原正博, 福田良一, 研究分担 (2013年–2014年).

科研費若手研究(B), 「内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究」田代基慶 (2011年–2014年).

### C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として、光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を主たる対象とした、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は未だ発展途上にあり、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。まずは、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに、固体表面を高精度に記述できる理論開発を行う。また、光機能性分子の電子過程の研究では、励起状態における構造緩和や分子間相互作用について検討し、分子システムとしての機能設計へと展開させたい。表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し、微粒子触媒、バルク触媒、表面光化学を理論的に解析する。元素戦略プロジェクトで重要課題である自動車触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。

奥村久士(准教授)(2009年5月1日着任)

A-1) 専門領域：理論生物物理学，理論化学物理学

A-2) 研究課題：

- a) ハミルトニアンレプリカ置換法の開発
- b) ヘリックス・ストランドレプリカ交換法の開発
- c) AK16 ペプチドの加圧による構造変化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 新しい拡張アンサンブル分子シミュレーション手法であるレプリカ置換法を昨年，提案した。この手法では2つのレプリカ間だけで温度を交換するのではなく，2つ以上のレプリカ間で温度を置換する。さらに効率よくレプリカの置換を行うために従来のメトロポリス判定法ではなく最近提案された諏訪・藤堂法を用いる。通常のレプリカ交換法ではレプリカ間で温度を交換するが，温度の代わりにポテンシャルエネルギーにパラメーターを導入し，そのパラメーターを交換することもできる。この手法はハミルトニアンレプリカ交換法と呼ばれる。今年はこの手法のレプリカ置換版，ハミルトニアンレプリカ置換法も開発した。温度は全原子の運動エネルギーから計算される量であるため，温度のレプリカ置換法では，系が大きくなると全自由度の平方根に比例して用意すべきレプリカ数が増える。これは陽的な溶媒を含む場合に特に多くのレプリカを用意しなければいけないことを意味する。一方，ハミルトニアンレプリカ置換法では注目すべき分子（例えばタンパク質）にだけ関係するパラメーターを選ぶことにより，レプリカ数を少なくできるという利点がある。この手法を用いてアミロイドβペプチドの二量体化過程を明らかにした。
- b) ハミルトニアンレプリカ交換法では温度の代わりに何を交換するパラメーターに設定するかが問題になる。2面角ポテンシャルエネルギーに新しい項を付け加えることによりαヘリックスまたはβストランド構造を多く再現できる。そこで，このポテンシャルエネルギーに係数をかけ，その係数を交換する新しいハミルトニアンレプリカ交換法「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」も開発した。この方法をαヘリックスとβヘアピン構造の両方をもつデザインペプチドの分子動力学シミュレーションに応用した。その結果，通常のレプリカ交換法よりもヘリックス・ストランドレプリカ交換法の方がより広い構造空間をサンプルし，より長いαヘリックス構造やβヘアピン構造を得ることができた。この手法は今後，タンパク質の立体構造予測を行うための強力な手法になると考えている。
- c) 高圧条件下でのタンパク質の構造変化について，拡張アンサンブル法を用いた理論研究も進めている。通常のタンパク質では圧力をかけると圧力変性が起き，αヘリックス構造やβシート構造などの2次構造は破壊される。しかし，AK16ペプチドでは圧力をかけるとαヘリックス構造の形成率が増えることが実験的に知られている。そこで我々は拡張アンサンブル法のひとつである温度・圧力に関する焼き戻し法を用いて，AK16ペプチドの構造の圧力依存性を調べた。その結果，圧力の増加にともない，αヘリックス構造の割合は途中までは減少するが，その後増加した。高圧力側だけでとはいえ，圧力によりαヘリックス構造が増えるという実験結果を再現することができたのはこれが初めてである。さらに慣性半径を計算したところαヘリックス構造をとった状態では慣性半径は圧力とともに減少する，すなわち縮んでいるのに対し，アンフォールド状態の慣性半径はほとんど変化ないことがわかった。つまりαヘリックス構造は加圧にともない縮むために，高圧力条件下ではαヘリックス構造が増えるということが明らかになった。

#### B-1) 学術論文

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Hamiltonian Replica-Permutation Method and Its Applications to an Alanine Dipeptide and Amyloid- $\beta$  (29-42) Peptides,” *J. Comput. Chem.* **34**, 2493–2497 (2013).

**S. G. ITOH, T. MORISHITA and H. OKUMURA**, “Decomposition-Order Effects of Time-Integrator on Ensemble Averages for the Nosé-Hoover Thermostat,” *J. Chem. Phys.* **139**, 064103 (10 pages) (2013).

**Y. MORI and H. OKUMURA**, “Pressure-Induced Helical Structure of a Peptide Studied by Simulated Tempering Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2079–2083 (2013).

**H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Transformation of a Design Peptide between the  $\alpha$ -Helix and  $\beta$ -Hairpin Structures by a Helix-Strand Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 13852–13861 (2013).

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Replica-Permutation Method with the Suwa-Todo Algorithm beyond the Replica-Exchange Method,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 570–581 (2013).

**T. MORISHITA, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. MIKAMI**, “On-the-Fly Reconstruction of Free-Energy Profiles Using Logarithmic Mean-Force Dynamics,” *J. Comput. Chem.* **34**, 1375–1384 (2013).

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Coulomb Replica-Exchange Method: Handling Electrostatic Attractive and Repulsive Forces for Biomolecules,” *J. Comput. Chem.* **34**, 622–639 (2013).

**T. SAKAGUCHI and H. OKUMURA**, “Cutoff Effect in the Nosé-Poincaré and Nosé-Hoover Thermostats,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 034001 (7 pages) (2013).

**C. RUNGNIM, T. RUNGROTMONGKOL, S. HANNONGBUA and H. OKUMURA**, “Replica Exchange Molecular Dynamics Simulation of Chitosan for Drug Delivery System Based on Carbon Nanotube,” *J. Mol. Graphics Modell.* **39**, 183–192 (2013).

**Y. MORI and Y. OKAMOTO**, “Free-Energy Analyses of a Proton Transfer Reaction by Simulated-Tempering Umbrella Sampling and First-Principles Molecular Dynamics Simulations,” *Phys. Rev. E* **87**, 023301 (4 pages) (2013).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**H. OKUMURA**, “Free-energy calculation of a protein as a function of temperature and pressure: Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations,” *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Joint European Thermodynamics Conference, JETC 2013*, M. Pilotelli and G. P. Beretta, Eds., (Snoopy, Brescia, Italy, 2013), pp. 494–498 (2013).

**H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of Amyloid Destruction by Cavitation,” *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow*, (Hong Kong, China, 2013), ASCHT0199-T05-1-P (8 pages) (2013).

#### B-4) 招待講演

**H. OKUMURA**, “Introduction to molecular dynamics simulation and its application,” Sokendai Asian Winter School, Toki (Japan), December 2013.

**H. OKUMURA**, “Replica-permutation method for protein simulations and pressure-induced denaturation,” Sixth Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences, Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan), November 2013.

**H. OKUMURA**, “Molecular dynamics simulations for amyloid disruption by supersonic wave,” 2013 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), November 2013.

H. OKUMURA, "Manifold correction and generalized-ensemble algorithms in molecular dynamics simulations," 2<sup>nd</sup> International Symposium on Hierarchy and Holism, National Center of Sciences, Tokyo (Japan), February 2013.

奥村久土,「アミノ酸・タンパク質・タンパク質複合体の階層をつなぐ計算分子科学: アミロイド線維形成を理解するために」山田研究会・統合バイオサイエンスシンポジウム「次世代バイオサイエンスの可能性 要素から全体へ: ポストゲノム時代における統合的生命科学研究はどうあるべきか?」伊良湖ビューホテル, 2013年 11月.

奥村久土,「各種統計アンサンブルの生成法, 拡張アンサンブル法」第7回分子シミュレーションスクール——基礎から応用まで——, 分子科学研究所, 2013年 10月.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子シミュレーション研究会幹事 (2011-).

日本生物物理学会中部支部会幹事 (2013-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」編集委員 (2004-2006).

#### B-10) 競争的資金

オリオン公募研究,「アミノ酸・タンパク質・タンパク質複合体の階層をつなぐ計算分子科学: アミロイド線維形成を理解するために」奥村久土 (2013年度).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「天文学と連携した分子動力学シミュレーションのための新しい数値積分法の開発」奥村久土 (2012年度).

科研費若手研究(B),「計算機シミュレーションで探るアミロイドペプチドの多量体形成過程」伊藤 暁 (2012年度-2014年度).

科研費若手研究(B),「新しい分子動力学シミュレーション手法の開発とタンパク質折りたたみ問題への応用」奥村久土 (2011年度-2014年度).

科研費若手研究(B),「ナノスケールの非定常流を記述する流体力学の統計力学的検証」奥村久土 (2005年度-2007年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

これらの研究を踏まえて, 今後以下の研究に取り組む。

アミロイド線維形成の初期過程においてはまずタンパク質の二量体ができ,それが成長してより大きなオリゴマーが形成される。しかし二量体・オリゴマーがどのように形成されるか,二量体・オリゴマーの構造はどのようなものであるのかは未だに明らかになっていない。そこで拡張アンサンブル分子動力学法を用いて,二量体・オリゴマー形成過程を原子レベルで明らかにする。高圧条件下におけるアミロイド線維の構造は常圧とは異なることが知られている。しかし,その具体的な構造も $\beta$ シート構造形成に対する高圧力の効果もまだよくわかっていない。そこで高圧力まで調べることができる拡張アンサンブル法により,高圧力条件下でどのようにタンパク質が凝集し, $\beta$ シート構造を形成するのかを解明する。

アミロイド線維を破壊する過程のシミュレーションも行う。近年,超音波を使ってキャビテーションによりアミロイド線維を破壊する実験報告がいくつかなされている。しかしながら,水中の気泡がどのようにアミロイド線維を破壊するのか原子レベルでの詳細は分かっていない。そこで超音波を模したサインカーブ状に時間変化する圧力をかけて,水中におけるアミロイド線維の非平衡分子動力学シミュレーションを行い,その詳細を調べる。

## 石田干城(助教)(2004年11月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内光励起反応過程およびエネルギー移動過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体の動的挙動に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでに提案，改良・発展をさせてきた時間依存形式による溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する方法を色素分子の光励起電子移動反応プロセスなどの研究に応用し，光励起後の励起状態におけるフェムト秒オーダーでの超高速電子移動反応プロセスや溶媒和過程の解析を可能にしてきた。これらの提案された方法論をさらに，光励起によって引き起こされる生体分子や遷移金属錯体内でのエネルギー移動の問題へと適用するためにさらなる方法論の拡張を行い，現在計算段階へと取り組んでいるところである。また，並行して進めていた光以外でもエネルギー移動過程を制御するような系の一つであるイオン液体の研究において，分子間相互作用の効果が顕著に表れるために上記のエネルギー移動に関する研究手法が一部有効であることを見出した。これらに関連して，イオン間相互作用下でのイオン液体中でのエネルギー移動・散逸のシミュレーションによる研究へと展開しているところである。
- b) イオン液体が示す特有の挙動の一つである室温付近でのガラス性挙動に関連した動的不均一性などの研究を長時間シミュレーションの結果をもとにした解析により進めてきているところである。特にイオン液体中でのダイナミックスの詳細についてさらに研究を進め，極性溶媒中での光励起後の生体分子中における分子間のエネルギー緩和過程の研究に関連した解析手法を一部応用し，イオン液体中でのイオン間相互作用とエネルギー移動・緩和を研究した。特に室温においてイオン液体は通常液体では過冷却状態において出現する動的不均一性を示したが，これらに関する陽イオンと陰イオンの寄与は同様なものではなく，イオンの大きさやイオン価数といったイオン種の特徴が陽・陰イオン間相互作用エネルギーの緩和過程の違いに顕著に表れることが分かった。また中間散乱関数の解析より，動的不均一性は空間的な構造不均一性と強く相関することが示唆された。

B-1) 学術論文

**T. ISHIDA and H. SHIROTA**, "Dicationic versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity," *J. Phys. Chem. B* **117**, 1136–1150 (2013).

B-3) 総説，著書

**T. ISHIDA**, "The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study," in *Ionic Liquids—New Aspects for the Future*, J. Kadokawa, Ed., InTech; Rijeka, Croatia, pp. 3–29 (2013).

#### B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城(2007年).

科研費特定領域研究(公募研究)「溶液内光励起反応プロセスと溶媒和ダイナミクス」石田干城(2008年-2009年).

科研費特定領域研究(公募研究)「分子動力学法によるイオン液体の理論的研究」石田干城(2008年-2009年).

科研費基盤研究(C),「分子内及び分子間エネルギー移動を起源とする光機能発現の理論的解明」石田干城(2011年-2013年).

#### C) 研究活動の課題と展望

本年度は溶液内での光励起後の分子内エネルギー移動過程の解析方法の拡張と、その一部に関連してイオン液体中でのイオン間エネルギー相関やダイナミクスを分子動力学法により解析する研究活動を計画し、行った。溶液内励起状態での分子内電子移動反応の研究では解析方法を光による制御以外のエネルギー移動が起こる系などへの適用を行い、多くの知見と進展を得ることができた。今後は生体分子や遷移金属錯体分子のような比較的大きな分子を対象とした研究にも取り組んでいきたい。またイオン液体の動的不均一性の研究に関しては、イオン分子のダイナミクスを詳細に解析する方法も発展させることができ、イオン液体の本質的な理解に向けて理論研究をさらに推し進めることが可能となった。今後、イオン液体に関して、統一した視点から物性などを理解できることを目指して研究を進めていきたい。