

## 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：物理化学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子における階層的構造変化動力学の理論研究
- b) 生体分子における励起エネルギー移動の理論研究
- 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) ANTON による分子シミュレーションのデータから，運動の時間スケールの違いにより決定した構造変化 ( folding/ unfolding ) の反応座標により自由エネルギー面を描き，タンパク質の折れたたみに関するダイナミクスの解析を行った。その結果，不均一で多様なダイナミクスを示していることを明らかにした。また，蛍光スペクトルや FRET にも関わる構造変化に関する多次元解析として，残基間の距離の揺らぎの多時間相関関数およびその寿命の多次元スペクトルの解析を提案した。その結果，異なる時間スケールを持つ構造揺らぎのカップリングの時間変化，すなわち，どのように構造変化ダイナミクスが動的に絡み合っているかを明らかにした。
- b) 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，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，すなわち，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ているのか明らかにされていない。そこで，我々は，異なる環境に置かれた色素の励起エネルギーの揺らぎの解析手法の開発を進めており，Fenna-Matthews-Olson ( FMO ) タンパク中の色素の励起エネルギーの揺らぎが周囲の環境に大きく依存していることを明らかにした。
- c) 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も知られている。我々は，温度低下に伴う等圧比熱の特異的温度依存性や，TIP4P/2005 ポテンシャルを用いた場合，温度を下げ約 220 K で fragile-strong 転移を示すことを明らかにしてきた。さらに低い温度の水の状態を解析し，LDL と HDL の転移が遅くなり動的不均一性が抑制されることを明らかにした。

B-1) 学術論文

M. HIGASHI, T. KOSUGI, S. HAYASHI and S. SAITO, "Theoretical Study on Excited States of Bacteriochlorophyll *a* in Solutions with Density Functional Assessment," *J. Phys. Chem. B* **118**, 10906–10918 (2014).

#### B-4) 招待講演

S. SAITO, "Spatio-temporal heterogeneous dynamics in condensed phases," Cooperation of Computational Materials Science and Mathematics, Toward Smart Materials Design II, Sendai, January 2014.

S. SAITO, "Dynamics of supercooled water," Dynamics of Complex Chemical and Biological Systems, IIT Kanpur, Kanpur (India), February 2014.

S. SAITO, "Fluctuations and relaxation in water," 7<sup>th</sup> International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, University of Oregon, Eugene (U.S.A.), July 2014.

S. SAITO, 「凝縮系における時空間不均一動力学」分子科学討論会, 東広島, September 2014.

S. SAITO, "Dynamics of Water and Biomolecules," Japan-Indo Bilateral Collaborative Seminar, Nara, November 2014.

#### 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, 2015–).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

日中韓理論化学ワークショップ (2013–).

#### 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, 「生体分子シミュレーション入門」2014年12月11–12日.

神戸大学大学院理学研究科, 2014年12月18–19日.

#### 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

近年の計算機の発達により、比較的小さなタンパク質に関してはマイクロ秒オーダーの計算が可能となった。さらに、特殊なハードウェアを用いて求められたミリ秒のトラジェクトリ計算を利用できるタンパク質もある。しかし、このように長時間のトラジェクトリが得られるようになった現在も、依然として構造解析や自由エネルギーに関する解析が殆どであり動的の理解については十分に進んでいない。大量のデータから動的情報を抽出する解析手法が求められている。我々は、様々な観点からタンパク質の構造変化動力学・機能発現機構の解析を進めている。

その一つとして、幅広い時間スケールの運動をもつタンパク質において、速い運動と遅い運動がどのようにカップルしているのかを解析している。約20年前に分子シミュレーションに基づく多次元分光法の解析手法を我々は世界に先駆けて開発し、水の分子内・分子間運動の揺らぎ・緩和の分子機構を明らかにしてきた。その後、多時間相関関数の特徴を活かした解析を過冷却液体の遅い運動、とくに動的不均一性の寿命の解析に展開してきた。今後、本解析を様々なタンパク質の構造変化、機能発現の創発機構の解明を進める。

機能発現の解明に関する二つ目の解析として、光合成系とくにFenna-Matthews-Olson (FMO)タンパク質における高効率な励起エネルギー移動の起源の解明を進めている。FMOにはBChl *a* が7分子が配置されており、励起エネルギー移動ダイナミクスにおけるタンパク質の構造や揺らぎの役割について電子状態計算を行い、ポテンシャルエネルギー面や相互作用の解析をさらに進めている。

機能発現の解明に関する三つ目の解析として、時計タンパク質 KaiC におけるATP加水分解反応の解析を進めている。他のATPaseとは異なり、KaiCの加水分解速度は非常に遅いことが実験により明らかにされている。秋山グループによるKaiCのATP/ADP状態の詳細な構造が詳細に解析されている。分子シミュレーションと電子状態計算により、KaiCにおける構造揺らぎ・変化がATP加水分解とどのように共役しているのか解析を進めている。

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。

## 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) ナノ構造体の光応答理論と機能性物質理論設計への展開
- b) 界面光励起ダイナミクスの理論
- c) 固体表面担持金属クラスター触媒の第一原理分子動力学計算
- d) 金属クラスターの光電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近のナノテクノロジーの飛躍的な進展のおかげで、極めて精緻な高次ナノ構造体を数 nm 程度以下の精度で作成することが可能となってきた。この様なナノ構造体と光が相互作用すると、従前の光応答では見られなかった光励起ダイナミクスが起こり、そのダイナミクスに起因する新たな光機能が発現することが期待されている。そこで我々は、数～数十 nm サイズの実在系ナノ構造体の光応答理論とその理論に基づく実時間・実空間光励起電子ダイナミクス法 (GCEED: Grid-Based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics) を開発した。理化学研究所スーパーコンピュータ「京」を使った超大規模並列計算 (66 万並列) にも成功し、実在系物質の光励起ダイナミクスでは世界最大規模の計算 (金クラスターのプラズモン励起) を実行した。この研究により、プラズモン励起のクラスターサイズ依存性の詳細を明らかにした。
- b) 電極表面やバルク表面での分子の光励起ダイナミクスでは、分子系と電極やバルク表面との間、すなわち界面領域での電子や核のダイナミクスのミクロレベルでの解明が重要である。しかしヘテロな領域での光励起ダイナミクスの理論研究は非常に遅れている。我々は、ナノ構造体の光応答の研究において開発してきた計算手法 GCEED を、界面での光励起ダイナミクスに適用できるように拡張し、電極表面での分子の表面増強ラマン散乱の解明を行った。
- c) 数 nm 程度以下の固体表面担持金属ナノクラスターは、有用な触媒として働くことが多くの研究において指摘されている。しかし、貴金属やレアメタル等の非常に高価な原子を使っていることが多く、豊富に存在する安価な原子で代替した触媒の開発が望まれている。本研究課題では、第一原理分子動力学計算を用いて、金や白金などの固体表面担持クラスターの触媒反応メカニズムの解明とその代替クラスターの理論設計の研究を行った。
- d) 金とチオラートから構成されるクラスターは、その安定性と機能性材料への応用の期待から盛んに研究が行われている。昨年に引き続き本年も国内外の実験グループと共同で、金チオラートクラスターの構造や光電子物性の研究を行った。

B-1) 学術論文

**K. IIDA, M. NODA, K. ISHIMURA and K. NOBUSADA**, “First-Principles Computational Visualization of Localized Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. A* **118**, 11317–11322 (2014).

**S. YAMAZOE, W. KURASHIGE, K. NOBUSADA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA**, “Preferential Location of Coinage Metal Dopants (M = Ag or Cu) in  $[\text{Au}_{25-x}\text{M}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  ( $x \sim 1$ ) As Determined by Extended X-Ray Absorption Fine Structure and Density Functional Theory Calculations,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 25284–25290 (2014).

**K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA**, “Theoretical Approach for Optical Response in Electrochemical Systems: Application to Electrode Potential Dependence of Surface-Enhanced-Raman Scattering,” *J. Chem. Phys.* **141**, 124124 (7 pages) (2014).

**W. KURASHIGE, S. YAMAZOE, M. YAMAGUCHI, K. NISHIDO, K. NOBUSADA, T. TSUKUDA and Y. NEGISHI**, “Au<sub>25</sub> Clusters Containing Unoxidized Tellurolates in the Ligand Shell,” *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2072–2076 (2014).

**A. DAS, T. LI, G. LI, K. NOBUSADA, C. ZENG, N. L. ROSI and R. JIN**, “Crystal Structure and Electronic Properties of a Thiolate-Protected Au<sub>24</sub> Nanocluster,” *Nanoscale* **6**, 6458–6462 (2014).

**M. NODA, K. ISHIMURA, K. NOBUSADA, K. YABANA and T. BOKU**, “Massively-Parallel Electron Dynamics Calculations in Real-time and Real-Space: Toward Applications to Nanostructures of more than Ten-Nanometers in Size,” *J. Comput. Phys.* **265**, 145–155 (2014).

**R. JIN and K. NOBUSADA**, “Doping and Alloying in Atomically Precise Gold Nanoparticles,” *Nano Res.* **7**, 285–300 (2014).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, “TDDFT Approach to Near-Field Excitation Dynamics in Molecular Nanostructures,” Quantum Dynamics Research Meeting, Vanderbilt University, Nashville (U.S.A.), March 2014.

**K. NOBUSADA**, “First-Principles Calculations for Near-Field Excitation Dynamics: Toward Computational Design of Functional Materials,” Computational approaches to light-matter interaction at the nanoscale: Sweden-Japan Workshop, Stockholm (Sweden), June 2014.

**K. NOBUSADA**, “Theoretical Design of Optical Near-Field and its Application to Functional Nanodevices,” JSPS Core-to-Core Japan Workshop 2014, Nanoscale electron-photon interactions via energy dissipation and fluctuation, The University of Tokyo, Tokyo, November 2014.

**K. NOBUSADA**, “Spatiotemporal Near-Field Excitation Dynamics in Nanostructures,” The 8<sup>th</sup> Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Meeting, Orland (U.S.A.), November 2014.

信定克幸, 「光近接場領域における電子・電磁場ダイナミクス」公益財団法人山田科学振興財団山田研究会「電磁応答理論の新展開と先端マテリアルサイエンス」ホテル北野プラザ六甲荘, 神戸, 2014年10月.

信定克幸, 「光近接場の理論と機能性ナノデバイスの計算科学的設計への展開」第30回スーパーコンピューティング・セミナー, 機械振興会館, 東京, 2014年10月.

信定克幸, 「ナノ光応答理論と高機能光近接場の計算科学的設計」ISSP ワークショップ機能物性融合科学研究会シリーズ (1) 「光機能」東大物性研, 柏, 2014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).

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 (2009-2011).

#### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2007-2009).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2013-).

#### 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-.

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).

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し、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・電子融合機能を併せ持った高機能物質の開発へ繋がると期待できる。理論的研究の立場から言えば、実在系に即したナノ構造体を対象として、光と物質(電子系)の露な相互作用を記述するナノ光応答理論の開発を行い、その理論に基づく実用に耐え得る超並列第一原理計算手法の開発が急務である。今後は、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、物質に任意の光機能を付加する指導原理を見出すことが極めて重要になると考える。

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) 多核金属酵素の電子状態解析・反応機構解明へ向けた応用計算

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) 飽和脂肪酸を不飽和脂肪酸へ変換する金属酵素による生化学反応を高精度量子化学計算を用いて解明することに成功した。脂肪酸は炭素が連なった構造を持つ分子であるが，炭素 - 炭素間に二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）があるかどうかで大きく二つに分類される。二重結合が無いものは「飽和脂肪酸」，有るものは「不飽和脂肪酸」と呼ばれる。体内では，飽和脂肪酸が不飽和脂肪酸へと変換（不飽和化）するプロセスがある。その一つは，ステアリン酸（飽和脂肪酸）がオレイン酸（一価不飽和脂肪酸）に変えられる生化学反応である。この変換反応では，「 $\Delta^9$  - デサチュラーゼ」と呼ばれる金属酵素が主たる役割を担うことが知られる。しかしながら，この不飽和化の酵素反応がどのような機構で起こっているかに関する分子レベルでの詳細は未解明であった。本研究では，密度行列繰り込み群に基づく量子化学計算法 DMRG-CASPT2 法を用いて，この反応の律速過程を直接シミュレートし，不飽和化の分子機構を解明することに成功した。我々の計算結果では，デサチュラーゼ酵素の金属活性中心は，飽和脂肪酸に直接作用するのではなく，タンパク中のプロトン（ $\text{H}^+$ ）を活性の助けとして利用して複合的に反応を進めることが明らかにされた。推察された複数の反応機構の中から，この反応機構のみが実験で見積もられた活性化エネルギーと一致することが示された。本研究の実現には，電子の量子的振る舞いを精度よく予測する理論手法の開発が必要であった。本研究グループは，その高精度・高速計算アルゴリズムを開発し，世界で初めて多核金属酵素の反応解析へと応用することができた。

B-1) 学術論文

**S. SHARMA, T. YANAI, G. H. BOOTH, C. J. UMRIGAR and G. K.-L. CHAN**, “Spectroscopic Accuracy Directly from Quantum Chemistry: Application to Ground and Excited States of Beryllium Dimer,” *J. Chem. Phys.* **140**, 104112 (8 pages) (2014).

**T. V. HARRIS, Y. KURASHIGE, T. YANAI and K. MOROKUMA**, “Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Study of Magnetic Coupling in Dinuclear Iron and Chromium Complexes,” *J. Chem. Phys.* **140**, 054303 (10 pages) (2014).

**T. N. LAN, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Toward Reliable Prediction of Hyperfine Coupling Constants Using Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method: Diatomic Radicals as Test Cases,” *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1953–1967 (2014).

**Y. KURASHIGE, M. SAITOW, J. CHALUPSKÝ and T. YANAI**, “Radical O–O Coupling Reaction in Diferrate-Mediated Water Oxidation Studied with Multireference Wave Function Theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11988–11999 (2014).

**Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Theoretical Study of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  Excited States of Oligoacenes: A Full  $\pi$ -Valance DMRG-CASPT2 Study,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 1071–1073 (2014).

**J. CHALUPSKÝ, T. A. ROKOB, Y. KURASHIGE, T. YANAI, E. I. SOLOMON, L. RULÍŠEK and M. SRNEC**, “Reactivity of Binuclear Non-Heme Iron  $\Delta^9$  Desaturase Studied by Large-Scale Multireference Ab Initio Calculations,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15977–15991 (2014).

**Y. KURASHIGE, J. CHALUPSKÝ, T. N. LAN and T. YANAI**, “Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory with Cumulant Approximation for Large Entanglement Space from Density Matrix Renormalization Group,” *J. Chem. Phys.* **141**, 174111 (13 pages) (2014).

**Y. KURASHIGE**, “Multireference Electron Correlation Methods with Density Matrix Renormalisation Group Reference Functions,” *Mol. Phys.* **112**, 1485–1494 (2014).

B-3) 総説, 著書

柳井 毅, 「第1章1-2金属錯体系における電子相関理論の進展」錯体化学会選書10「金属錯体の量子・計算化学」共立出版, 23–41 (2014). ISBN978-4-7827-709-8

柳井 毅, 「非経験的密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論」(Award Accounts) *Molecular Science*, 第8巻, A0069 (11 pages) (2014).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群に基づく量子化学計算」理研セミナー, 理化学研究所計算科学研究機構理研柚木研究室, 2014年1月.

柳井 毅, 「Big Multireference Calculations with Big Entanglement Space: ab initio DMRG approach」第7回ビヨンド・シミュレーション・フォーラム~スーパーコンピューティング~, 豊橋技術科学大学, 豊橋, 2014年2月.

**T. YANAI**, “Quantum chemistry with quantum algorithm: Ab initio density matrix renormalization group theory,” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), February 2014.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群を用いた光合成マンガンクラスターの電子状態計算」平成26年度前期物性研短期研究会——真空紫外・軟X線放射光物性研究のパラダイムシフトに向けて——, 東大物性研, 柏, 2014年9月.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群を基盤とする多参照電子状態理論の開発と応用」第8回分子科学討論会, 広島, 2014年9月.

T. YANAI, “Ab initio quantum chemistry with density matrix renormalization group,” Tensor Network Algorithms in Materials Science, RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Kobe, October 2014.

#### 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).

柳井 毅, 日本化学会欧文誌BCSJ賞 (2014).

#### 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

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員准教授, 2014年-.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 化学特別講義1「計算化学の電子状態理論」2014年度前期.

#### B-9) 学位授与

齋藤雅明,「アブ・イニシオ密度行列繰り込み群に基づく多参照配置間相互作用法」2014年3月, 博士(理学)

TRAN, Lan Nguyen, “Studies on molecular magnetic properties using ab initio quantum chemical methods,” 2014年9月, 博士(理学)

#### 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」、「DMRG-MRCI」は、い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，理論分子分光，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設計
- c) 理論分子分光
- d) 不均一触媒の理論化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノ・バイオ系のエネルギー変換を実現する分子システムの理論研究や設計には，高精度かつ高効率の電子状態理論が不可欠である。我々は，分割法や汎用の理論では記述できない大規模分子系や非局在系を対象とした高精度電子状態理論の開発を進めている。本方法の特徴は，結合クラスター展開法に摂動選択法を導入し，世界最大級の分子系における多数の励起状態の高速・高精度計算が実現できる点にある。今年度は，摂動選択法の参照関数依存性について系統的に検討した。多数の中規模分子系の幾つかの価電子励起状態の計算を行い，局在化軌道を利用すれば全計算次元の約 10% 程度の計算量で十分な精度（誤差 0.2 eV 以下）を実現できることを示した。さらに，系統的に計算精度を向上することが可能なことを見出し，サイズ依存の物性や，置換基効果等に関する精緻な議論が行えることを示した。また，本高精度理論に基づいて，溶質と溶媒の分極を一次の摂動論によって記述し，多数の励起状態の溶媒効果を一挙に求める方法を開発した。
- b) 我々の高精度分子理論を実在系の光機能分子における光・電子過程に応用し，それらの電子的メカニズムを解明することによって，実験との協力研究を推進することを目的としている。今年度は，電荷移動型の機能性色素の理論設計の観点から，高い電子移動度を示すオリゴチオフェン骨格に電子ドナー・アクセプターを導入した分子システムの研究を行った。これらの電荷移動色素の励起状態と電荷移動度を置換基効果と溶媒効果の観点から検討した。方法は，我々が開発した PCM SAC-CI 法と charge-transfer index を用いた。励起状態と電荷移動度には，顕著な溶媒効果が計算され，特に非極性溶媒においても溶媒効果が重要である結果を得た。この様に，電荷移動色素では，環境の分極効果が極めて重要であることを示した。また，カルボテトラシランの  $\sigma$  共役に基づく，励起スペクトルの二面角依存性の起源を定量的に解析し，磁気円二色性（MCD）スペクトルも併用した励起状態の精密な帰属を行った。
- c) 凝縮系や強相関係における精密な分子分光，発光における励起状態の構造論，Pump-Probe レーザー分光の理論解析は理論分子分光の最先端の課題であり，実験との協力が期待される。ナイロンの固相・液相における真空紫外スペクトル（FUV）を解析し，エネルギーシフトが周囲の分子鎖の分極や水素結合パターン，励起の局在性・非局在性によることを示した。また， $\text{Au}_3$  の励起状態は強相関を示すが，完全縮約結合クラスター（Complete Renormalized Coupled Cluster）計算による精密な帰属を行った。TD-DFT では三重項不安定性（triplet instability）等の課題が指摘されている。ヘテロ環状分子の三重項状態の安定構造と燐光エネルギーおよびストークスシフトに関して汎関数の評価を系統的に行った。また， $\text{I}_2$  分子によるニュートリノ質量分光の提案，シンナメート誘導体における励起ダイナミクスに関する Pump-Probe レーザー分光の理論解析を実験と共同で実施した。

d) 不均一系金属微粒子触媒は、環境浄化触媒や化成品合成触媒など様々な分野で活用されており、基礎科学のみならず産業における重要性も高い。しかし、不均一触媒系における活性点の構造、電子状態、触媒作用は一般に複雑であり、その微視的過程の研究は挑戦的な課題である。本研究は、触媒・電池元素戦略プロジェクトの電子論グループ拠点として推進する課題としても重要である。我々は、高分子に担持された Au/Pd 合金微粒子がホモカップリング反応を温和な条件下で高効率に行うことを見出した。この反応の理論解析のため、Au/Pd クラスターの幾何構造やスピン状態を遺傳的アルゴリズムおよび DFT 計算によって検討した。C-Cl 結合の活性化に注目し、熱的に可能なスピン状態や反応経路に基づく内部転換や系間交差が存在すること、表面の Pd サイトが重要であることなどを明らかにした。また、銀表面は酸化触媒として知られているが、アルミナ表面に担持された Ag 微粒子は選択的水素化を可能にする。アルミナ表面に吸着した Ag クラスターのモデル計算によって、水素活性化のメカニズムおよび反応性と Ag 原子の d-band 中心との相関を明らかにした。特に、Ag クラスターとアルミナの境界領域（ペリメターサイト）が触媒作用に重要な役割を果たすことを示した。その他、金属修飾グラフェン、金属ポルフィリン、Ru 錯体の触媒作用に関する理論研究を行った。

#### B-1) 学術論文

**M. TASHIRO, M. EHARA, S. KUMA, Y. MIYAMOTO, N. SASAO, S. UETAKE and M. YOSHIMURA**, “Iodine Molecule for Neutrino Mass Spectroscopy: Ab Initio Calculation of Spectral Rate,” *Prog. Theor. Exp. Phys.* 013B02 (21 pages) (2014).

**M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARPKIRD, S. WANICHWEACHARUNGRANG, M. EHARA and S. HANNONGBUA**, “Photophysical Properties and Photochemistry of the Substituted Cinnamates and Cinnamic Acids for UVB Blocking Function: Effect of Hydroxy, Nitro, and Fluoro Substitutions at Ortho-, Meta- and Para-Position,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 583–594 (2014).

**R. FUKUDA, M. EHARA and R. CAMMI**, “Electronic Excitation Spectra of Molecules in Solution Calculated Using the SAC-CI Method in the Polarizable Continuum Model with Perturbative Approach,” *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (15 pages) (2014).

**S. IMPENG, P. KHONGPRACHA, C. WARAKULWIT, B. JANSANG, J. SIRIJARAENSRE, M. EHARA and J. LIMTRAKUL**, “Direct Oxidation of Methane to Methanol on Fe–O Modified Graphene,” *RSC Adv.* **4**, 12572–12578 (2014).

**P. HIRUNSIT, K. SHIMIZU, R. FUKUDA, S. NAMUANGRUK, Y. MORIKAWA and M. EHARA**, “Cooperative H<sub>2</sub> Activation at Ag Cluster/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dual Perimeter Sites: A DFT Study,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 7996–8006 (2014).

**P. MAITARAD, S. NAMUANGRUK, D. ZHANG, L. SHI, H. LI, B. BOEKFA, L. HUANG and M. EHARA**, “Metal-Porphyrin: A Potential Catalyst for N<sub>2</sub>O Direct Decomposition by Theoretical Reaction Mechanism Investigation,” *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7101–7110 (2014).

**S. HIGASHIBAYASHI, B. B. SHRESTHA, Y. MORITA, M. EHARA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI and H. SAKURAI**, “Sumanenetrone Anions Generated by Electrochemical and Chemical Reduction,” *Chem. Lett.* **43**, 1297–1299 (2014).

**H. TSUJI, H. A. FORGARTY, M. EHARA, R. FUKUDA, D. CASHER, K. TAMAO, H. NAKATSUJI and J. MICHL**, “Electronic Transitions in Conformationally Controlled Tetrasilanes with Wide Range of SiSiSiSi Dihedral Angles,” *Chem.–Eur. J.* **30**, 9431–9441 (2014).

**D. BOUSQUET, R. FUKUDA, D. JACQUEMIN, I. CIOFINI, C. ADAMO and M. EHARA**, “Benchmark Study on the Triplet Excited State Geometries and Phosphorescence of Heterocyclic Compounds: Comparison between TD-PBE0 and SAC-CI,” *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3969–3979 (2014).

**H. KUNYASU, A. SANAGAWA, T. NAKAJIMA, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG and M. EHARA,** “Halogen Exchange by Reaction of CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl with MeC(O)X (X = Br, I) and Its Mechanistic Study,” *J. Organomet. Chem.* **769**, 34–37 (2014).

**N. BAUMAN, J. A. HANSEN, M. EHARA and P. PIECUCH,** “Communication: Coupled-Cluster Interpretation of the Photoelectron Spectrum of Au<sub>3</sub><sup>-</sup>,” *J. Chem. Phys.* (communication), **141**, 101102 (5 pages) (2014).

**R. FUKUDA and M. EHARA,** “Efficiency of Perturbation-Selection and Orbital Dependence in the SAC-CI Calculations for Valence Excitations of Medium-Size Molecules,” *J. Comput. Chem.* **35**, 2163–2176 (2014).

**B. BOEKFA, E. PAHL, N. GASTON, H. SAKURAI, J. LIMTRAKUL and M. EHARA,** “C–Cl Bond Activation on Bimetallic Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 22188–22196 (2014).

**Y. MORISAWA, M. YASUGANA, H. SATO, R. FUKUDA, M. EHARA and Y. OZAKI,** “Rydberg and  $\pi$ - $\pi^*$  Transitions in Film Surfaces of Various Kinds of Nylons Studied by Attenuated Total Reflection-Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations: Peak Shifts in the Spectra and Their Relation to Nylon Structure and Hydrogen Bondings,” *J. Phys. Chem. B* **118**, 11855–11861 (2014).

**R. FUKUDA and M. EHARA,** “An Efficient Computational Scheme for Electronic Excitation Spectra of Molecules in Solution Using the Symmetry-Adapted Cluster—Configuration Interaction Method: The Accuracy of Excitation Energies and Intuitive Charge-Transfer Indices,” *J. Chem. Phys.* **141**, 154104 (11 pages) (2014).

**Y. MIYAZAKI, K. YAMAMOTO, J. AOKI, T. IKEDA, Y. INOKUCHI, M. EHARA and T. EBATA,** “Experimental and Theoretical Study on the Excited-State Dynamics of ortho-, meta-, and para-Methoxy Methylcinnamate,” *J. Chem. Phys.* **141**, 244313 (12 pages) (2014).

#### B-3) 総説，著書

福田良一，江原正博，「SAC-CI法」錯体化学会選書10「金属錯体の量子・計算化学」142–160 (2014).

#### B-4) 招待講演

**M. EHARA,** “Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” The 1<sup>st</sup> IMS-KU Workshop on Molecular Sciences towards Green Sustainability, Bangkok (Thailand), January 2014.

**M. EHARA,** “Chemically Intuitive Indexes for Charge-Transfer Excitation,” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2014, Khon Kaen (Thailand), January 2014.

**M. EHARA,** “Quantum Chemistry for Excited States I, Quantum Chemistry for Excited States II, Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” Winter School on Modeling Chemical and Biological Reactivity (MCBR), Indian Institute for Technology, Hyderabad (India), January 2014.

**M. EHARA and R. FUKUDA,** “Solvent Effects in Excited States: PCM-SAC-CI Study,” The 14<sup>th</sup> conference BioInformatics in Torun, Torun (Poland), June 2014.

**M. EHARA,** “Unique Heterogeneous Catalysis with Metal Nanoclusters,” University of Marburg, Marburg (Germany), June 2014.

**M. EHARA,** “Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” The 10<sup>th</sup> Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago (Chile), October 2014.

M. EHARA, "Heterogeneous Nanocluster Catalysts," The 19<sup>th</sup> International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIX), New Taipei (Taiwan), November 2014.

M. EHARA, "Bond Activation Mechanism on Heterogeneous Nanocluster Catalysts," The 4<sup>th</sup> Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014), Bangkok (Thailand), November 2014.

江原正博, 「SAC-CI 法の最近の展開」シンポジウム「量子化学を原点とする未来科学創造に向けて」京都, 2014年2月.

江原正博, 「理論計算化学による微粒子担持触媒へのアプローチ」第1回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム, 東京, 2014年2月.

江原正博, 「バッテリー開発における理論科学の挑戦」ソニー厚木テクノロジーセンター: セミナー, 神奈川, 2014年10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).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013-).

##### 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).

Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris, France, Organization Committee (2014-2015).

Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, CSO (2014-2015).

##### 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, 第3部会小委員会委員 (2011-2015).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011-).

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」2014年4月17日-18日。

総合研究大学院大学物理科学研究科，「理論化学」2014年7月8日-10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)。

科研費基盤研究(C)，「分子システムを対象とした電子励起状態理論の開発と光合成系の電子メカニズムの解明」福田良一(2014年-2016年)。

#### C) 研究活動の課題と展望

我々は、独自の高精度電子状態理論を発展させ、光機能分子の電子過程、理論分子分光、金属微粒子の不均一触媒を主な対象とした研究を推進している。これらの研究では、実験との研究交流と協力をを行い、新しい化学概念や化学指標を構築することを目的とし、実験へのフィードバックを目指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・複合系の理論化学は未だ開発途上にあり、特に上述の研究において信頼性のある情報を提供できる高速・高精度理論や理論モデルを開発する必要がある。理論および理論モデルの開発においては、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を進展させるとともに、固体表面反応を高精度に記述できる理論モデルの開発を行う。光機能性分子の電子過程の研究では、エネルギー変換で重要となる太陽電池や人工光合成、電子移動・励起エネルギー移動について研究し、分子システムとしての機能設計へと展開したい。また、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、担持金属微粒子触媒やバルク触媒における触媒作用を理論的に解析する。特に、合金(アロイ)効果、金属-担体(アンカー)効果に着目した研究を進める。触媒・電池の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推進する。

## 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) アミロイド線維の破壊の分子動力学シミュレーション
- b) ハミルトニアンレプリカ置換法によるアミロイド線維形成の初期過程の機構解明
- c) AK16 ペプチド，C 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) アミロイド線維はタンパク質が間違っ折りたたみ，凝集することによってできた不溶性の線維である。アミロイド線維は20種類以上の病気の原因と考えられている。例えばアルツハイマー病はアミロイド $\beta$ ペプチドが凝集してできたアミロイド線維が原因ではないかと言われている。近年，超音波を使って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。その破壊メカニズムはキャビテーション（気泡生成）によるものではないかと指摘されているが，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。そこで我々はアミロイド $\beta$ ペプチドからなるアミロイド線維に超音波をかけた非平衡分子動力学シミュレーションを行った。圧力が正の時はアミロイドや水の構造に大きな変化は見られないが，負圧になった時にアミロイドの周りに気泡が生じた。この気泡は疎水性残基の周りに生じることが多かった。アミロイドの周りの水がほぼ蒸発し気泡に包まれてもアミロイドは壊れなかった。その後圧力が再び正になると，気泡が崩壊し水のジェット流がアミロイドにぶつかり，アミロイドが破壊された。この時，水は主に親水性残基めがけて飛んでいることが分かった。
- b) アミロイド線維の形成メカニズムもまだわかっていない。そこで我々が開発したレプリカ置換法の1つであるクーロンレプリカ置換法を使ってアミロイド $\beta$ ペプチドのフラグメントA $\beta$ (29-42)の2量体形成機構を調べた。クーロンレプリカ置換法では電荷をスケールするパラメーターを導入し，温度の代わりにこのパラメーターをレプリカ間で置換することにより，2つの分子を近づけたり遠ざけたりできる。その結果，2つのA $\beta$ (29-42)が離れている状態から近づくにつれ，まず疎水性残基の多いC末部分で短い分子間 $\beta$ シート構造を形成し，その後 $\beta$ シート構造を形成する残基が増えて，最終的に長い反平行 $\beta$ シート構造を作ることを明らかにした。さらに，分子間 $\beta$ シート構造を作る直前には分子内での $\beta$ シート構造（ $\beta$ ヘアピン構造）が増え，それはもう一方の分子の疎水性残基が接触することにより安定化されていることも発見した。
- 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， $\alpha$ ヘリックス構造や $\beta$ シート構造などの2次構造は破壊される。しかし，AK16ペプチドやCペプチドでは圧力をかけると $\alpha$ 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。これま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てきた。その結果，圧力の増加にともない， $\alpha$ 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。慣性半径の解析から $\alpha$ 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 $\alpha$ ヘリックス構造が増えるということが明らかになった。今年さらにはCペプチドについてもシミュレーションを行った。Cペプチドの場合についても，側鎖間で形成される塩橋が加圧により破壊されるためヘリックス構造の慣性半径は全圧力領域に対してほぼ一定であるものの， $\alpha$ ヘリックス構造が加圧にともない縮むために，高圧力下では $\alpha$ ヘリックス構造が増えるということを明らかにした。

#### B-1) 学術論文

**H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Amyloid Fibril Disruption by Ultrasonic Cavitation: Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10549–10552 (2014).

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Dimerization Process of Amyloid- $\beta$ (29-42) Studied by the Hamiltonian Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. B* **118**, 11428–11436 (2014).

**Y. MORI and H. OKUMURA**, “Molecular Dynamics Study on the Structural Changes of Helical Peptides Induced by Pressure,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **82**, 2970–2981 (2014).

**H.-L. CHIANG, C.-J. CHEN, H. OKUMURA and C.-K. HU**, “Transformation between  $\alpha$ -Helix and  $\beta$ -Sheet Structures of One and Two Polyglutamine Peptides in Explicit Water Molecules by Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations,” *J. Comput. Chem.* **35**, 1430–1437 (2014).

**H. OKUMURA, S. G. ITOH, A. M. ITO, H. NAKAMURA and T. FUKUSHIMA**, “Manifold Correction Method for the Nosé-Hoover and Nosé-Poincaré Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 024003 (5 pages) (2014).

#### B-4) 招待講演

**H. OKUMURA**, “All-atom molecular dynamics simulations of amyloid-fibril disruption and peptide oligomerization,” Mini Symposium, Okazaki (Japan), December 2014.

**H. OKUMURA**, “Molecular dynamics simulations for amyloid fibril disruption and dimerization of amyloid- $\beta$  peptides,” 2<sup>nd</sup> International Conference on Computational Science and Engineering, Ho Chi Minh City (Vietnam), August 2014.

**H. OKUMURA**, “Generalized-Ensemble Molecular Dynamics Simulations,” 2014 UST-Sokendai Joint Seminar on Computational Sciences, Daejeon (Korea), July–August 2014.

**H. OKUMURA**, “Generalized-ensemble algorithms to determine free-energy landscape of proteins,” 10<sup>th</sup> International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Athens (Greece), April 2014.

**H. OKUMURA**, “Replica-permutation molecular dynamics simulation of biomolecules,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2014, Khon Kaen (Thailand), January 2014.

**H. OKUMURA**, “Replica-permutation method for protein simulation and amyloid disruption by cavitation in non-equilibrium molecular dynamics simulation,” Joint IMS-KU workshop on molecular sciences towards green sustainability, Bangkok (Thailand), January 2014.

**S. G. ITOH**, “Free-energy calculation by the replica-permutation method for biomolecules,” 10<sup>th</sup> International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Athens (Greece), April 2014.

**S. G. ITOH**, “Replica-permutation method to realize efficient conformational sampling for biomolecules,” 日本化学会第94回春季大会アジア国際シンポジウム, Nagoya (Japan), March 2014.

奥村久土, 「生体分子系, 液体系における分子動力学シミュレーション手法の開発と応用」第28回分子シミュレーション討論会学術賞受賞講演, 仙台市民会館, 2014年11月.

奥村久土, 「Molecular dynamics simulations of A $\beta$  amyloid fibrils」岡崎統合バイオサイエンスセンターリトリート, 岡崎統合バイオサイエンスセンター, 2014年11月.

奥村久土, 「各種統計アンサンブルの生成法」第8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, 2014年10月.

奥村久士,「アミロイド線維の破壊と形成初期過程の分子動力学シミュレーション」第二回CUTE シンポジウム, 三重大学極限ナノエレクトロニクスセンター, 2014年 10月.

奥村久士,「親水性 / 疎水性溶液界面でのアミロイドペプチド凝集機構の理論的研究」新学術領域「動的秩序と機能」全体班会議, 粟津温泉おびし荘, 2014年 8月.

奥村久士,「キャピテーションによるアミロイド破壊の非平衡分子動力学シミュレーション」山手イブニングセミナー, 岡崎統合バイオサイエンスセンター, 2014年 6月.

奥村久士,「タンパク質におけるレア・イベントを効率よく引き起こす分子動力学シミュレーション: 拡張アンサンブル法」日本物理学会第69回年次大会シンポジウム: 理論物質科学の最前線: レア・イベントを中心として, 東海大学, 2014年 3月.

奥村久士,「拡張アンサンブル法によるタンパク質の分子動力学シミュレーション」計測自動制御学会第1回制御部門マルチシンポジウム, 電気通信大学, 2014年 3月.

西澤宏晃,「京一般利用枠採択までの道のり」第3回CMSI「京」・HPCI スパコン利用情報交換会, 理化学研究所計算科学研究機構, 2014年 6-7月.

#### B-6) 受賞, 表彰

奥村久士, 分子シミュレーション研究会学術賞 (2014).

#### 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 (2011-2014).

日本生物物理学会中部支部会幹事 (2013-2015).

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

科研費新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」(公募研究)「親水性 / 疎水性溶液界面でのアミロイドペプチド凝集機構の理論的研究」奥村久士 (2014年度-2015年度).

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」奥村久士 (2013年度-2015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」奥村久士 (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」奥村久士 (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」奥村久士 (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伸長過程においては、その末端にタンパク質1分子が順次結合して $\beta$ シート構造に変化していくと考えられているがそのメカニズムはまだわかっていない。またアミロイド $\beta$ ペプチドのアミロイド線維の伸長は両端のうち一方でしか起きないことが知られているが、その理由もわかっていない。そこで水中におけるアミロイド線維の分子動力学シミュレーションを行い、揺らぎに注目した解析によりアミロイド $\beta$ ペプチドのアミロイド線維が一方にしか伸長しない理由を解明する。

アミロイド $\beta$ ペプチドの異常凝集は神経系に豊富に存在する糖脂質GM1ガングリオシドクラスター上でアミロイド $\beta$ ペプチドが会合することで起きると報告されている。これまで糖脂質クラスターを舞台とするアミロイド $\beta$ ペプチドの凝集機構の解明は実験研究が先行して進められてきた。一方、理論的な試みについては、バルクな水中での研究は数多くあるものの糖鎖/脂質界面での研究はない。そこで糖鎖/脂質界面をモデル化した親水性/疎水性溶液界面でアミロイド $\beta$ ペプチドがダイナミックに離合集散する過程のシミュレーションを行い、アミロイド $\beta$ ペプチドが自律的に集合する物理化学的メカニズムを理論的に解明する。

拡張アンサンブル法とよばれる方法にはマルチカノニカル法、レプリカ交換法、焼き戻し法などがある。後者2つでは詳細つり合い条件を満たすメトロポリスによるアルゴリズムにより遷移確率を計算する。一方、最近提案された諏訪・藤堂法は詳細つり合い条件を満たさない方法であり、その棄却確率は最小になる。最近我々は諏訪・藤堂法をレプリカ交換法に適用した方法(レプリカ置換法)を開発し、サンプリング効率が向上することを示した。今後、諏訪・藤堂法を焼き戻し法に適用する。

## 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，これらは陽・陰イオン間相互作用エネルギーの緩和過程の違いによって顕著に表れることに注目し，中間散乱関数などの解析より，動的不均一性と空間的な構造不均一性との研究を進めているところである。

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, "Molecular Dynamics Study of The Dynamical Properties on Ionic Liquids," 7<sup>th</sup> International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Barcelona, Catalonia (Spain), July 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について前年までの研究の拡張を計画し、行った。関連した研究と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行い、多くの知見と進展を得ることが出来た。また、溶液内での化学反応の研究では解析方法を発展させて、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計画し、研究を開始させた。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の理論研究をさらに進めることができた。今後、イオン液体に関して分子論的な統一した視点から動的挙動や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。