

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) 生体分子の構造変化動力学に関する理論研究
- b) 時計タンパク質 KaiC の概日リズム機構に関する理論研究
- c) ポリセオナミド B のイオン透過機構に関する一分子反応機構の理論研究
- d) 光合成細菌における励起エネルギー移動に関する理論研究
- e) 水の特異性の起源，ガラス転移・Kauzmann 温度に関する理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年，超高速分子動力学シミュレーション専用機 ANTON により，ミリ秒スケールのトラジェクトリの計算が可能になった。そこで，運動の時間スケールの違いにより構造変化の基底を構築する方法を提案し，抽出された遅い（幾つかの）運動を反応座標として構造変化の自由エネルギー面および構造変化動力学の解析を行った。その結果，比較的小さなタンパク質であっても，多様な構造変化経路や天然状態には存在しない結合の生成により構造変化が非常に幅広い時間スケールをもつ不均一なダイナミクスを示すことを明らかにした。
- b) シアノバクテリアの概日リズムは3つのタンパク質により制御されており，その中でも，とくに時計タンパク質 KaiC が重要であることが知られている。さらに，最近の秋山らの実験により，KaiC の ATP 加水分解はモノマーあたり 1 日に約 11 個しか ATP を分解しない極めて遅い反応にも関わらず，概日リズムの周期と強い相関があることが明らかにされた。そこで，KaiC の ATP 加水分解反応機構からシステムとしての概日リズムの発現機構に至る幅広い時間・空間スケールの解析を進めている。
- c) ポリセオナミド B (pTB) は非タンパク質構成アミノ酸を含む 48 アミノ酸残基から構成され，D- および L- アミノ酸が交互に配列し， β -ヘリックス構造をとるペプチドである。この pTB は，自発的に脂質二重膜に侵入しチャネルを形成することにより，イオンチャネルの機能を発現することが老木らにより最近明らかにされた。pTB におけるイオン透過機構の解明に向け，pTB に対するポテンシャルパラメータを新たに決定し，膜侵入の自由エネルギー・動的過程，膜内での pTB の構造およびその揺らぎ等の解析を進めている。
- d) 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については未だに明らかにされていない。我々は，Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質を例として，各色素のエネルギー準位およびその揺らぎを解明するための方法論の開発を進めてきた。その結果，FMO タンパク中の色素のエネルギー準位を第一原理的に求めることに成功し，各色素の構造やタンパク質や水など色素周辺の環境により励起エネルギーが如何に揺らいでいるのかを明らかにした。
- e) 水は常温付近で様々な特異的な熱力学性質を示すが，温度低下とくに融点以下でその特異性はさらに急激に増す。我々は，これまでに約 220 K の熱力学的異常性の動的起源を解明してきた。さらに，低温領域の過冷却状態を解析し，

約 195 K で液体状態の構造・動力学が変化する新しい動的転移を発見した。さらに、277 K から 195 K までは高密度および低密度液体の二状態混合系で特徴づけられる水が、195 K 以下では低密度液体状態による一成分系へと変化すること等を示した。また、多くの物質で知られているガラス転移温度 T_G と融点 T_M の間の関係 ($T_G/T_M \sim 2/3$ 。2/3 則) の水における破綻の起源についても考察を行った。

B-1) 学術論文

T. MORI and S. SAITO, “Molecular Mechanism Behind the Fast Folding/Unfolding Transitions of Villin Headpiece Subdomain: Hierarchy and Heterogeneity,” *J. Phys. Chem. B* **120**, 11683–11691 (2016).

M. HIGASHI and S. SAITO, “Quantitative Evaluation of Site Energies and Their Fluctuations of Pigments in the Fenna-Matthews-Olson Complex with an Efficient Method for Generating a Potential Energy Surface,” *J. Chem. Theor. Comput.* **12**, 4128–4137 (2016).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

S. SAITO, “Structure and dynamics of supercooled water,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016, Bangkok (Thailand), February 2016.

S. SAITO, “Simulations of proton transfer and energy transfer in excited states,” 9th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects, Mendoza (Argentina), May 2016.

T. MORI, “Molecular Mechanism of Transition Dynamics in Protein Folding,” IAS Focused Program on “Molecular Machines of Life: Simulations Meet Experiment,” Hong Kong (China), May 2016.

S. SAITO, “Dynamics of water and proteins,” 8th International Kasetsart University Science and Technology Annual Research Symposium, Bangkok (Thailand), June 2016.

斉藤真司, 「水の構造とダイナミクス：特異的性質の起源」, 琉球大学理学部海洋自然科学科セミナー, 那覇, July 2016.

S. SAITO, “Structure and dynamics of supercooled water,” Center for Chemical Dynamics in Living Cells, Chung-Ang University, Seoul (Korea), August 2016.

S. SAITO, “Structure and dynamics of supercooled water,” 2016 Annual meeting EMLG-JMLG, Chania (Greece), September 2016.

S. SAITO, “Structure and dynamics of supercooled water,” 4th International Conference on Molecular Simulation (ICMS 2016), Shanghai (China), October 2016.*

斉藤真司, 「揺らぎから物性・機能発現機構の解明へ」, 第3回電子状態シンポジウム, 早稲田大学, 東京, November 2016.

斉藤真司, 「過冷却水の構造と動力学」, Cryopreservation Conference 2016, 岡崎, November 2016.

S. SAITO, “Structure and dynamics of supercooled water,” Indo-Japan Discussion Meeting on Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications on Material Science and Biology, Kanpur (India), November 2016.

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, 2016–).

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

4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, Local Organizing Committee (2008).

International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Chair (2009).

12th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science, Local Organizing Committee (2009).

7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2011).

13th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Co-Chair (2011).

Time Resolved Vibrational Spectroscopy 2013, Local Organizing Committee (2013).

IMS Workshop on “Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements,” Chair (2013).

14th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science, Chair (2013).

1st China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2013).

2nd China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Co-Chair, Organizing Committee (2015).

Asia Academic Seminar 2015, Organizing Committee (2015).

3rd China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2017).

15th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Co-Chair (2017).

2018 Annual meeting EMLG-JMLG, Local organizing Committee (2018).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学研究費委員会専門委員 (2006, 2014, 2015).

科学研究費助成事業評価委員会評価者 (2013, 2015).

情報学研究所運営委員会委員 (2010–2014).

東北大学金属研究所計算材料科学センター 運営委員会委員 (2015–).

核融合科学研究所外部評価委員会数値実験炉研究プロジェクト専門部会国内専門委員 (2012, 2015).

その他

National Research Foundation of Korea 審査員 (2015, 2016).

European Research Council (ERC) 審査員 (2016).

High Performance Computing infrastructure (HPCI) コンソーシアム運営委員会委員 (2013–).

計算物質科学人材育成コンソーシアム次世代研究者育成委員会委員 (2015–).

計算科学研究機構人材育成タスクフォースWG 委員 (2015–).

計算基礎科学ネットワーク拠点分子科学分野委員 (2012–).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2015-).
総合研究大学院大学教育研究委員会委員 (2015).
総合研究大学院大学インターンシップ制度検討分科会委員 (2015).

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」, 2016年 12月 15日-16日.
琉球大学理学部海洋自然科学科, 物理化学特別講義, 2016年 7月 19日-20日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「構造揺らぎ・構造変化に基づく生体分子の機能発現の理論的解明」, 齊藤真司 (2016年度-2020年度).
科研費新学術領域研究(研究領域提案型)(公募研究), 「タンパク質の構造変化と化学反応が織り成す協働的な反応機構の解明」, 森 俊文 (2016年度-2017年度).
科研費若手研究(B), 「タンパク質の動的構造と機能発現ダイナミクスの分子論的解明」, 森 俊文 (2015年度-2018年度).
科研費研究活動スタート支援, 「天然変性タンパク質の動的構造と機能発現機構の分子論的解明」, 森 俊文 (2014年度).
科研費基盤研究(B), 「生体分子の構造履歴ダイナミクスと機能発現の分子機構の理論的解明」, 齊藤真司 (2013年度-2015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」, 齊藤真司 (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」, 齊藤真司 (2010年度-2011年度).
科研費基盤研究(B), 「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」, 齊藤真司 (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」, 齊藤真司 (2006年度-2009年度).
科研費基盤研究(B), 「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」, 齊藤真司 (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, 専用機によりミリ秒スケールのシミュレーションが行われているタンパク質もある。しかし, タンパク質の動的理解に関しては未だに十分に進んでいない。我々は, これまで培ってきたガラスダイナミクスの知見や多次元分光法の解析手法等を用い, タンパク質の不均一な構造変化動力学の解析を進めている。今後は生体分子系における反応の動的効果の解析にも展開していきたい。さらに, pTBの膜内挿入・イオン透過の解析を行い, イオンチャネルにおけるイオン透過に関する包括的理解の獲得とともに, 一分子反応の観点から凝縮系における反応理論の成立の基盤を明らかにしていきたい。また, 生体分子の機能発現解明に関する解析として, 分子からシステムレベルでの時計タンパク質 KaiC の概日リズムの機構, FMO タンパク質における高効率な励起エネルギー移動機構を明らかにしていきたい。以上の研究に加え, 水の特異的物性発現の起源の研究を進める。さらに, 最近, 我々は量子力学に基づく(複素)比熱やエントロピーの解析手法を開発した。これにより, これまで未解明であったガラス化に向かって分子性物質の運動が如何に変化するのか, Kauzmann 温度が如何に決定されるのか等に関する理論研究についても推進する。

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，計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ構造体の光応答理論の開発と光・電子機能物質の理論設計
- b) ヘテロ界面系の電子物性と光励起ダイナミクスの理論
- c) 不均一系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) 実験技術の飛躍的な進展の結果，最近では，極めて精密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局所ナノ領域での近接場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・電子機能が発現することが期待できる。我々は，十数 nm 程度以下の実在系ナノ構造体の光応答を記述するためのナノ光応答理論を開発し，更に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）を開発してきた。近接場光励起に起因する二次高調波を用いて，物質を二倍波励起できることを実証した。また，近接場光を用いると，間接バンドギャップ型半導体（例えば，シリコン）を直接的に光励起できることを明らかにした。
- b) 金属，半導体，絶縁体等の異なる物質が接するヘテロ界面が生み出す電子物性は，その多彩な電子的特性解明のための基礎理学的研究に留まらず，多彩さ故に様々な機能発現の鍵を握っていることが多く，新規機能デバイス開発に関わる応用科学，さらには産業開発の分野でも高い注目を浴びている。しかし，その理論的解明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 を用いて，ヘテロ界面の電子物性を明らかにした。更に，ヘテロ界面系への電圧及び光の印加による電子物性の変化や外場に対する電気応答特性を記述するための理論及び計算手法の開発を進めた。
- 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（カー・パリネロ）分子動力学計算を用いて，固体表面担持金属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。また，セリア表面での効果的な CO 酸化，NO 還元触媒反応のメカニズム解明を行った。
- 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。本年度は，異種金属原子のドーピングによる電子物性及び光励起ダイナミクスの変化を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, “Large Hyperpolarizabilities of the Second Harmonic Generation Induced by Nonuniform Optical Near Fields,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 23748–23755 (2016).

- S. SHARMA, S. YAMAZOE, T. ONO, W. KURASHIGE, Y. NIIHORI, K. NOBUSADA, T. TSUKUDA and Y. NEGISHI**, “Tuning the Electronic Structure of Thiolate-Protected 25-Atom Clusters by Co-Substitution with Metals Having Different Preferential Sites,” *Dalton Trans.* **45**, 18064–18068 (2016).
- K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO**, “The Absence of a Gap State and Enhancement of the Mars-van Krevelen Reaction on Oxygen Defective Cu/CeO₂ Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 20708–20712 (2016).
- Y. NIIHORI, M. EGURO, A. KATO, S. SHARMA, B. KUMAR, W. KURASHIGE, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI**, “Improvements in the Ligand-Exchange Reactivity of Phenylethanethiolate-Protected Au₂₅ Nanocluster by Ag or Cu Incorporation,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 14301–14309 (2016).
- K. IIDA and K. NOBUSADA**, “Electric Field Effects on the Electronic Properties of the Silicene–Amine Interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 15639–15644 (2016).
- M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA**, “Indirect Interband Transition Induced by Optical Near Fields with Large Wave Numbers,” *Phys. Rev. B* **93**, 195111 (9 pages) (2016).
- M. ZHOU, H. QIAN, M. Y. SFEIR, K. NOBUSADA and R. JIN**, “Effects of Single Atom Doping on the Ultrafast Electron Dynamics of M₁Au₂₄(SR)₁₈ (M = Pd, Pt) Nanoclusters,” *Nanoscale* **8**, 7163–7171 (2016).
- C. ZENG, Y. CHEN, K. IIDA, K. NOBUSADA, K. KIRSCHBAUM, K. J. LAMBRIGHT and R. JIN**, “Gold Quantum Boxes: On the Periodicities and the Quantum Confinement in the Au₂₈, Au₃₆, Au₄₄, and Au₅₂ Magic Series,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3950–3953 (2016).
- K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO**, “Reducing the Cost and Preserving the Reactivity in Noble-Metal-Based Catalysts: Oxidation of CO by Pt and Al-Pt Alloy Clusters Supported on Graphene,” *Chem. –Eur. J.* **22**, 5181–5188 (2016).
- T. YATSUI, T. TSUBOI, M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA, S. TOJO, F. STEHLIN, O. SOPPERA and D. BLOCH**, “Optically Controlled Magnetic-Field Etching on the Nano-Scale,” *Light: Sci. Appl.* **5**, e16054 (7 pages) (2016).
- M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA**, “Photodissociation Path in H₂⁺ Induced by Nonuniform Optical Near Fields: Two-Step Excitation via Vibrationally Excited States,” *Phys. Rev. A* **93**, 023416 (5 pages) (2016).
- K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA**, “Interface Electronic Properties Between a Gold Core and Thiolate Ligands: Effects on an Optical Absorption Spectrum in Au₁₃₃(SPh-tBu)₅₂,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 2753–2759 (2016).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO**, “Theoretical Design of a Novel Copper Doped Gold Cluster Supported on Graphene Utilizing Ab Initio Molecular Dynamics Simulations,” *AIP Conf. Proc.* **1702**, 090055 (4 pages) (2015).

B-3) 総説, 著書

- 信定克幸, 「ナノ構造体における実時間・実空間光励起電子ダイナミクス」, *分子シミュレーション研究会会誌* **18 (1)**, 24–28 (2016).

B-4) 招待講演

- K. NOBUSADA**, “Photoelectronic properties of nanostructures at hetero-interface regions,” 252nd American Chemical Society National Meeting & Exposition, DoubleTree by Hilton Hotel Philadelphia Center City, Philadelphia (U.S.A.), August 2016.

信定克幸,「近接場光励起ダイナミクスに現れる2つの本質的な物理素過程」, 理研セミナー, 理化学研究所, 和光市, 2016年6月.

飯田健二,「光や電圧の印加で発現する界面電子的機能の理論」, 7回真空・表面科学若手研究会, 分子科学研究所, 岡崎市, 2016年12月.

野田真史,「近接場光励起ダイナミクスの可視化を用いた解析」, 第1回AVS ユーザーフォーラム, 富士ソフトアキバプラザ, 東京, 2015年8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 (2011–2016).

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 (2013–2015).

その他

筑波大学計算科学研究センター共同研究委員会委員 (2015–).

ハイパフォーマンスコンピューティング研究運営委員会運営委員 (2015–).

ポスト「京」重点課題(7)「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」課題実施準備委員 (2015–2016).

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, 2004年8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–2013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–2017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).

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高い可能性を持っている。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と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・電子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) エキシマー発光分子，フォトクロミック有機分子の光化学反応機構の理論解明
- c) 多状態多参照摂動理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは，化学反応や分光特性などを高精度にモデリングする高精度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，有機機能性分子，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が持たれている一方で，理論的な取り扱いが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。この手法を利用し，これまで不可能だと思われたサイズの大規模な多参照計算を実現してきている。
- b) 電子励起状態は基底状態よりも遙かに理解が難しく，超高速分光法を用いた高度な実験的解析が行われる一方で，その解釈において理論計算（第一原理計算や量子化学計算と呼ばれる）の役割は重要になっている。励起状態を精密に計算するには，複数の電子配置を基底関数としてその量子的な重ね合わせ状態として電子波動関数を表すことが求められる（多配置法）。近年広く用いられる密度汎関数理論は，単一配置法として分類され，二電子・多電子励起，それに起因する禁制状態に対して誤った記述を与える等の問題点が知られる。本研究では，DMRG 法に基づき，エキシマー発光分子やフォトクロミック化合物に対して多状態のポテンシャル曲面を高精度計算できる拡張開発を行い，それらの電子状態の解析を行っている。エキシマー発光では豊田中央研白井博士と，フォトクロミックでは筑波大重田教授と共同で研究を進めている。
- c) 電子励起状態の波動関数を高精度に求める理論のフレームワークとして，多参照理論に基づく電子状態理論 DMRG-XMS-CASPT2 法を開発した。多参照理論では，波動関数は複数の電子配置の量子的重ね合わせとして記述される。CASPT2 法は既に広く利用されている高精度多参照理論として知られ，計算効率もよく大きな系への適用が期待される。本研究では，CASPT2 法を複数の励起状態を効率よく数値的安定に求めることが可能な拡張理論 XMS-CASPT2 法の実装を行い，DMRG 波動関数を参照関数とする組み合わせを実現した。この拡張理論では，相関した有効ハミルトニアンを部分空間の状態基底で表す。その有効ハミルトニアンを対角化することで状態間の摂動的電子相関を有効に記述することができる。本理論は，高性能な並列計算プログラムとして実装されており，大規模系への高い適用性を有する。

B-1) 学術論文

- M. OKAMURA, M. KONDO, R. KUGA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, S. HAYAMI, M. YOSHIDA, K. YONEDA, S. KAWATA and S. MASAOA, “A Pentanuclear Iron Catalyst Designed for Water Oxidation,” *Nature* **530**, 465–468 (2016).
- S. SHIRAI, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “Computational Evidence of Inversion of 1L_a and 1L_b Derived Excited States in Naphthalene Excimer Formation from *Ab Initio* Multireference Theory with Large Active Space: DMRG-CASPT2 Study,” *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 2366–2372 (2016).
- R. J. HARRISON, G. BEYLKIN, F. A. BISCHOFF, J. A. CALVIN, G. I. FANN, J. FOSSO-TANDE, D. GALINDO, J. R. HAMMOND, R. HARTMAN-BAKER, J. C. HILL, J. JIA, J. S. KOTTMANN, M.-J. YVONNE OU, L. E. RATCLIFF, M. G. REUTER, A. C. RICHIE-HALFORD, N. A. ROMERO, H. SEKINO, W. A. SHELTON, B. E. SUNDAHL, W. S. THORNTON, E. F. VALEEV, Á. VÁZQUEZ-MAYAGOITIA, N. VENCE, T. YANAI and Y. YOKOI, “MADNESS: A Multiresolution, Adaptive Numerical Environment for Scientific Simulation,” *SIAM J. Sci. Comput.* **38**, S123–S142 (2016).
- T. SHIOZAKI and T. YANAI, “Hyperfine Coupling Constants from Internally Contracted Multireference Perturbation Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4347–4351 (2016).

B-4) 招待講演

- T. YANAI, “Quantum chemistry with density matrix renormalization group,” The 75th Okazaki Conference “Tensor Network States: Algorithms and Applications,” IMS, Okazaki, January 2016.
- T. YANAI, “Computational quantum chemistry with an efficient many-electron theory: Theory and applications,” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2016), BITEC, Bangkok (Thailand), February 2016.
- T. YANAI, “Advanced multireference theory based on density matrix renormalization group: theory and applications,” Theory Seminar of Chemistry Department, Northwestern University, Evanston (U.S.A.), March 2016.
- T. YANAI, “Recent progress in multireference dynamic correlation methods based on density matrix renormalization group,” The 251st ACS meeting, San Diego (U.S.A.), March 2016.
- 柳井 毅, 「密度行列繰り込み群に基づく拡張多状態多参照擬縮重摂動理論」, 第10回革新的量子化学シンポジウム, キャンパスプラザ京都 (大学コンソーシアム京都), 京都, 2016年5月.
- T. YANAI, “CASPT2 theory with DMRG reference wavefunction,” The 8th Molecular Quantum Mechanics, Uppsala (Sweden), June–July 2016.
- T. YANAI, “Molecular electronic structure theory based on *ab initio* density matrix renormalization group,” Tensor Networks and Quantum Many-Body Problems (TNQMP2016), ISSP, University of Tokyo, Kashiwa, July 2016.
- T. YANAI, “Molecular electronic structure theory based on *ab initio* density matrix renormalization group,” Theory Seminar of Chemistry Department, University of Michigan, Ann Arbor (U.S.A.), July 2016.
- T. YANAI, “Multireference theory based on density matrix renormalization group,” Theory and Applications of Computational Chemistry 2016, Seattle (U.S.A.), August–September 2016.
- 柳井 毅, 「金属酵素の多参照電子状態計算および鉄五核錯体の密度汎関数計算」, 触媒・電池元素戦略研究拠点第9回公開シンポジウム, 京都大学船井哲良記念講堂国際連携ホール (京大桂キャンパス), 京都, 2016年10月.

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 49th 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 (2010-2016).

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 π 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).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」(公募研究),「高位電子励起状態の高精度計算に向けた電子論の開発と光化学分子への応用」, 柳井 毅 (2015年度-2016年度).

科研費基盤研究(B),「高精度電子論に基づく磁気分光シミュレーション法による金属酵素・触媒の反応性解明」, 柳井 毅 (2016年度-2018年度).

B-11) 産学連携

(株)豊田中央研究所,「エキシマー発光に関する発光機構の理論的解明」, 柳井 毅 (2016年).

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。

理論分子科学第二研究部門

石 崎 章 仁（教授）（2016 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

a) 凝縮相化学動力学の量子理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シングレットフィッシュンは1つの一重項励起状態から2つの三重項励起状態に分裂する過程であり、ペンタセン等の有機結晶で観測されている。この現象を利用することで有機太陽電池の光電変換効率の向上が期待されるため、フィッシュンの反応速度を支配する分子機構の解明に向けて近年多くのグループによって盛んに研究されている。最近報告されたペンタセン誘導体のいくつかの超高速分光実験により、分子内振動モードが超高速のフィッシュン過程の実現に重要な役割を果たす可能性が示唆されている。しかし、従来の多くの量子動力学理論による研究では、分子内振動が誘起する電子状態の揺らぎの記述はタンパク質環境、溶媒による揺らぎの記述に適切である *overdamped* ブラウン振動子モデルによって粗視化され、分子内振動の物理的描像を無視した揺らぎの記述に基づいてフィッシュンの解析が行われてきた。本研究では、分子内振動による揺らぎの記述に *underdamped* ブラウン振動子モデルを用いることで、理論モデルと分光データの整合性の取れたフィッシュン反応のモデル化を試み、分子内振動モードがフィッシュン反応のダイナミクスに与える影響について解析した。本研究の理論モデルは分光実験によるペンタセン誘導体のフィッシュン速度、温度依存性、二次元電子分光の振動コヒーレンスの寿命を再現できている。このモデルの解析によって、従来の理論研究の予測と異なりフィッシュンのダイナミクスが分子内振動モードの振動数に非常に敏感であることを示した。また、一重項励起状態と三重項励起状態間のエネルギーギャップ、分子内振動の振動数の値がどのような条件のときにフィッシュンの反応速度が最適化されるかを検討した。

B-1) 学術論文

Y. FUJHASHI and A. ISHIZAKI, “Fluctuations in Electronic Energy Affecting Singlet Fission Dynamics and Mixing with Charge-Transfer State: Quantum Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 363–369 (2016).

Y. FUJHASHI, G. R. FLEMING and A. ISHIZAKI, “Influences of Quantum Mechanically Mixed Electronic and Vibrational Pigment States in 2D Electronic Spectra of Photosynthetic Systems: Strong Electronic Coupling Cases,” *J. Chin. Chem. Soc.* **63**, 49–56 (2016). (Invited)

K. SUN, Y. FUJHASHI, A. ISHIZAKI and Y. ZHAO, “A Variational Master Equation Approach to Quantum Dynamics with Off-Diagonal Coupling in a Sub-Ohmic Environment,” *J. Chem. Phys.* **144**, 204106 (8 pages) (2016).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TERAMOTO, N. H. LEWIS, T. OLIVER, A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING, “Revealing the Excited State Dynamics of Betaine-30 Using Two-Dimensional Electronic-Vibrational Spectroscopy,” *International Conference on Ultrafast Phenomena (Ultrafast Phenomena 2016)*, paper UTu4A.3 (2016).

B-4) 招待講演

石崎章仁,「Sir Martin Wood Prize Lecture: 実時間量子散逸系理論の開発とその分子系励起ダイナミクスへの展開」, 大阪大学シグマホール, 豊中市, 2016年12月.

石崎章仁,「第18回サー・マーティン・ウッド賞受賞講演: Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems」, 英国大使館大使公邸, 東京都千代田区, 2016年11月.

A. ISHIZAKI, “Interplays between quantum effects and dynamic fluctuations in photosynthetic light harvesting,” Workshop of Quantum Simulation and Quantum Walks 2016, Prague (Czech), November 2016.

A. ISHIZAKI, “Interplays between quantum effects and dynamic fluctuations in photosynthetic light harvesting and application to an organic photovoltaic system,” Indo-Japan Discussion Meeting on Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications on Material Science and Biology, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur (India), November 2016.

石崎章仁, “Interplays between quantum effects and dynamic fluctuations in photosynthetic light harvesting,” 国立情報学研究所, 東京都千代田区, 2016年10月.

石崎章仁, “Interplays between quantum effects and dynamic fluctuations in photosynthetic light harvesting,” 理化学研究所, 和光市, 2016年9月.

石崎章仁,「光合成光捕集系におけるエネルギー移動, 電荷移動: 光学応答と量子ダイナミクス」, 第56回分子科学若手の会夏の学校, 京都大学, 京都市, 2016年8月.

A. ISHIZAKI, “Quantum dynamics in photosynthetic light harvesting,” Solar Fuel Catalyst Workshop, Seoul National University, Seoul (Korea), May 2016.

A. ISHIZAKI, “Effects of vibrational modes on 2D electronic spectra and energy transfer dynamics in photosynthetic systems,” DOE Workshop on Optimal Coherence in Chemical and Biophysical Dynamics, Washington DC (U.S.A.), April 2016.

石崎章仁,「第10回若手奨励賞受賞講演: 凝縮相量子動力学理論に基づく光合成エネルギー移動・電荷分離過程の理論研究」, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学, 仙台市, 2016年3月.

A. ISHIZAKI, “Quantum dynamics in photosynthetic light harvesting,” 7th OCARINA International Symposium, Osaka City University, Osaka (Japan), March 2016.

石崎章仁,「光合成光捕集系におけるエネルギー・電荷移動ダイナミクス: 量子動力学と光学応答」, 日立製作所中央研究所, 国分寺市, 2016年3月.

石崎章仁,「凝縮相量子ダイナミクス理論と光合成エネルギー移動・電荷分離への展開」, 奈良女子大学理学部物理学科, 奈良市, 2016年2月.

A. ISHIZAKI, “Fluctuations in electronic energy affecting singlet fission dynamics and mixing with charge-transfer state: Quantum dynamics study,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016), Bangkok (Thailand), February 2016.

石崎章仁,「凝縮相量子ダイナミクス理論とその光合成初期過程への展開」, “量子と生命”研究会, 大阪大学基礎工学研究科, 豊中市, 2016年2月.

B-6) 受賞, 表彰

石崎章仁, 第18回サー・マーティン・ウッド賞 (2016).

A. ISHIZAKI, The Best Article Award 2016 of Journal of the Chinese Chemical Society (2016).

石崎章仁, 第10回凝縮系科学賞 (2015).

石崎章仁, 日本物理学会第10回若手奨励賞 (2015).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

量子科学技術研究開発機構 The 1st QST International Symposium プログラム委員 (2016–2017).

The 45th World Chemistry Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC-2015) 組織委員・物理化学 (2015).

第3回NINS Colloquium 「自然科学の将来像」運営組織委員 (2014).

NTU-IMS Faculty Exchange Meeting 世話人 (2014).

第22回化学ソルベール会議, scientific secretary (2010).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術政策研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2015–).

その他

The Netherlands Foundation for Fundamental Research on Matter, external reviewer (2013, 2015).

Research Grant Council of Hong Kong, external reviewer (2012).

第56回分子科学若手の会夏の学校第2分科会「凝縮相化学動力学の理論—光学応答と量子動力学」講師 (2016.8.22–25).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学大学院理学研究科, 客員教授, 2016年4月–2017年3月.

東京理科大学理学部, 特別講義「生命を支える光——光合成の物理と化学」, 2016年12月3日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「理論化学」, 2016年7月.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「光合成光捕獲系における電子エネルギー移動ダイナミクスとその環境適応性の分子理論」, 石崎章仁 (2013年–2017年).

科研費研究活動スタート支援, 「光合成エネルギー移動ダイナミクスを制御するタンパク質構造の揺らぎと変化について」, 石崎章仁 (2012年–2013年).

Short-term Fellowship at Wissenschaftskolleg zu Berlin, “Bridging Quanta, Molecules, and Life: Theoretical investigation of responsive and autonomous behaviors of molecular systems,” Akihito Ishizaki (2012–2013).

日本学術振興会海外特別研究員事業, 「光合成複合体における超高速エネルギー移動の量子力学的機構の解明」, 石崎章仁 (2008年–2010年).

科研費特別研究員奨励費, 「超高速非線形分光による凝縮相中分子および分子集合体の量子動力学の理論的解析」, 石崎章仁 (2006年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

2008年より開始した光合成エネルギー移動の量子ダイナミクス理論のプロジェクトも収束しつつあり、昨年より有機分子結晶におけるシングレット・フィッション過程の理論解析など光合成エネルギー移動の理解に基づいた分子デバイス研究へと新たな展開を試みている。また、自然科学として当面の大きな課題は光合成光捕獲系が示す環境応答性というダイナミックで自律的な分子機構を理解することにある。多重の階層を跨ぐかもしれない問題の複雑さと現在の研究グループの小ささを鑑みて、この数年は将来の詳細かつ大規模な研究への展開に備えた理論の枠組み構築に重心を置くことになる。

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，光物性化学，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と光電子過程への応用
- b) 不均一系触媒の理論化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子共鳴状態を研究する手法として，複素吸収ポテンシャル（Complex Absorbing Potential, CAP）に基づく射影型 CAP/SAC-CI 法を開発している。最近，我々は分子の周囲を滑らかに囲む新しい smooth Voronoi ポテンシャルを開発した。このポテンシャルを用いると，緩和・外挿法や CAP 法において，共鳴位置や寿命に関してパラメータ依存性が少なく，安定に計算できることを示した。さらに，空間的に広がった構造のクラスターや複雑な形状をもつ比較的大規模系の共鳴状態に適用できることを示した。この CAP/SAC-CI 法を，DNA や RNA の核酸塩基およびその誘導体，ニトリル及びイソニトリル基を含む分子の電子付加共鳴状態に適用し，電子透過スペクトルに新しい帰属を与えた。特に，最低エネルギー状態だけでなく，より高い電子共鳴状態についても計算できることを示した。さらに，共鳴状態の through-bond 相互作用の検討や計算手法・摂動選択に関するベンチマーク計算を実施した。
- b) 溶液中の光化学においては，反応分子の励起状態を介した光化学反応と，反応分子と溶媒との間での電子移動による光イオン化が競合する場合があります。光化学反応の特異性や選択性を損ねてしまう。そのため，溶液中の光化学では，競合反応を考慮した反応メカニズムの解析が重要である。その例として，ヒドロキシラジカル前駆体として知られている *N*-hydroxypyridine-2(1*H*)-thione (N-HPT) において光化学的な OH ラジカル解離反応と光イオン化反応が競合する事を，PCM SAC-CI 法による量子化学計算で明らかにした。光反応としては，最低エネルギーの $\pi\pi^*$ 状態に励起された分子が，OH 解離の反応座標に沿った $\pi\pi^*$ と $\pi\sigma^*$ 状態間での円錐交差を経て，解離型のポテンシャルエネルギー面に移行する。さらに基底状態との円錐交差を経て，ラジカル型の解離生成物へと反応が進行することを見出した。中性条件においては可視～近紫外光の照射により，光解離とイオン化反応が競合しうることが示された。この計算手法は，溶液中や凝集相における多くの光化学に応用可能である。
- c) ピコ秒のポンプ・プローブの実験と協力して，シンナメート誘導体（p-MMC, p-MEC）の励起緩和ダイナミクスについて研究した。 S_1 励起状態（ $^1\pi\pi^*$ ）から多段階の非断熱遷移や系間交差を経て， T_1 状態（ $^3\pi\pi^*$ ）まで緩和する経路を明らかにした。SAC-CI 法を用いて，ポンプ・プローブ実験で利用するイオン化状態の終状態に関して検討を行った。また，コンフォメーションを制御したカルボヘキサシランの励起状態について詳細に解析を行い， σ 共役によって吸収スペクトルが大きく変化する要因を明らかにした。特に，紫外・可視，磁気円二色性，直線二色性スペクトルについて，励起状態に関してコンシステントな分解を行い，観測されたスペクトルの詳細な帰属を行った。直鎖ヘキサシランの励起状態を解析し，励起状態の σ 性・ π 性を明らかにし，複数の二面角の変化による状態の相互作用や擬交差を理論的に明らかにした。
- d) 擬不均一系触媒である凝縮相金・パラジウム合金微粒子触媒は，室温で C-Cl 結合を活性化する。この反応の理論解析のために，合金微粒子の構造やスピン状態を遺伝的アルゴリズムおよび DFT 計算によって明らかにし，反応の全過

程のメカニズムを解明した。本反応では、ジメチルホルムアミドからの水素移動が律速段階であり、水分子を介した水素移動によって遷移状態が安定化する結果が得られた。また、保護マトリックスである高分子の構成分子 (Ethylpyrrolidone, EP) と水分子、合金クラスターの分子シミュレーションを行い、界面のダイナミクスについて検討した。合金クラスターと EP 分子との相互作用は、水分子との相互作用よりも強いことから、EP が優先的にクラスター表面に吸着する結果が得られ、吸着構造や吸着自由エネルギーの EP 濃度依存性を明らかにした。また、動径分布関数から、クラスター表面では水分子は水素結合ネットワークを形成しているが、EP が高濃度の場合には、高エネルギーの孤立した水分子がクラスター周辺に存在し、反応に有効であることを明らかにした。

B-1) 学術論文

K. YAMAZAKI, Y. MIYAZAKI, Y. HARABUCHI, T. TAKETSUGU, S. MAEDA, Y. INOKUCHI, S. KINOSHITA, M. SUMIDA, Y. ONITSUKA, H. KOHGUCHI, M. EHARA and T. EBATA, “Multi-Step Intersystem Crossing Pathways in Cinnamate-based UV-B Sunscreens,” *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4001–4007 (2016).

P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA, “Regioselectivity of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$: Role of the Sumanene-Type Hexagon in Diels–Alder Reaction,” *J. Org. Chem.* **81**, 8169–8174 (2016).

W.-J. GUAN, P. ZHAO, Q.-Z. LI, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO, “ $\text{Sc}_3\text{N}@C_8(39715)\text{-C}_{82}$: A Missing Isomer Linked to $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2v}(39718)\text{-C}_{82}$ by a Single Step Stone-Wales Transformation,” *RSC Adv.* **6**, 75588–75593 (2016).

A. GUPTA, B. BOEKFA, H. SAKURAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Structure, Interaction and Dynamics of Au/Pd Bimetallic Nanoalloys Dispersed in Ethylpyrrolidone, Monomeric Moiety of Polyvinylpyrrolidone (PVP),” *J. Phys. Chem. C* **120**, 17454–17464 (2016).

Y. KANAZAWA, H. TSUJI, M. EHARA, R. FUKUDA, D. L. CASHER, K. TAMAO, H. NAKATSUJI and J. MICHL, “Electronic Transitions in Conformationally Controlled Peralkylated Hexasilanes,” *ChemPhysChem* **19**, 3010–3022 (2016).

J. MEEPRASERT, S. NAMUANGRUK, B. BOEKFA, R. N. DHITAL, H. SAKURAI and M. EHARA, “Mechanism of Ullmann Coupling Reaction of Chloroarene on Au/Pd Alloy Nanocluster: A DFT Study,” *Organometallics* **35**, 1192–1201 (2016).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excitation and Ionization Behavior of N-hydroxypyridine-2(1H)-thione and its Deprotonated Anion in a Polarizable Medium Studied Using Quantum Chemical Computations,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 105 (9 pages) (2016).

S. GURTU, S. RAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Ability of Density Functional Theory Methods to Accurately Model the Reaction Energy Pathways of the Oxidation of CO on Gold Cluster: A Benchmark Study,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 93 (12 pages) (2016).

Y. KANAZAWA, M. EHARA and T. SOMMERFELD, “Low-Lying π^* Resonances of Standard and Rare DNA or RNA Bases Studied by the Projected CAP/SAC-CI Method,” *J. Phys. Chem. A* **120**, 1545–1553 (2016).

R. ZHAO, Y. GUO, P. ZHAO, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO, “Warning to Theoretical Structure Elucidation of EndoHedral Metallofullerenes,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 1275–1283 (2016).

M. EHARA, R. FUKUDA and T. SOMMERFELD, “Projected CAP/SAC-CI Method with Smooth Voronoi Potential for Calculating Resonance States,” *J. Comput. Chem.* **37**, 242–249 (2016).

S. NAMUANGRUK, S. JUNGSTUTTIWONG, N. KUNGWAN, V. PROMARAK, T. SUDYOADSUK, B. JANSANG and M. EHARA, “Coumarin-Based Donor- π -Acceptor Organic Dyes for a Dye-Sensitized Solar Cell: Photophysical Properties and Electron Injection Mechanism,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 14 (13 pages) (2015). (special issue on Health & Energy from the Sun: a Computational Perspective)

B-3) 総説, 著書

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excitation of Molecules in Solution Calculated Using the SAC-CI Method in the Polarizable Continuum Model,” *AIP Conf. Proc. (ICCMSE 2015)* **1702**, 090012 (2015).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Recent Progress in PCM SAC-CI and CAP/SAC-CI,” The 15th Theoretical Chemistry Symposium (TCS), Hyderabad (India), December 2016.

M. EHARA, “Charge Transfer Excitations Studied by the SAC-CI Method,” International Workshop on Excited States in Complex Systems (ESCS 2016), Paris (France), November 2016.

M. EHARA, “Element Strategy for Catalysts and Batteries,” Southeastern Louisiana University, Hammond (U.S.A.), October 2016.

M. EHARA, “Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts,” EMN Meeting on Computation and Theory Energy Materials Nanotechnology, Las Vegas (U.S.A.), October 2016.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2016), Seattle (U.S.A.), August–September 2016.

M. EHARA, “Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI,” ISTCP IX 2016 Conference, Grand Forks (U.S.A.), July 2016.

M. EHARA, “DFT Study on Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, VISTEC, Rayong (Thailand), June 2016.

M. EHARA, “Photocatalysis on Metal Oxides: DFT study,” Ninth International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress IX), Pattaya (Thailand), June 2016.

江原正博, 「触媒・電池元素戦略における理論研究のアプローチ」, CSJ 化学フェスタ「触媒・電池の創造戦略～実験と理論計算科学のインタープレイ～」, 東京, 2016年11月.

江原正博, 「非対称金属配位場を有する超分子系に関する理論研究」, 日本化学会「配位アシンメトリー: 非対称分子設計と異方集積化に基づく新物質科学」, 京都, 2016年3月.

江原正博, 「非対称配位場をもつ金属錯体の光学物性と触媒活性: 理論計算化学からのアプローチ」, 分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」, 岡崎, 2016年3月.

江原正博, 「金属微粒子触媒の理論計算化学」, コンピュータ化学部会第95回例会, 大阪, 2016年1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, 2015–2016).

日本化学会東海支部会計幹事 (2016).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013–).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

学会の組織委員等

XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

VIIth 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 Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Vice President, 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, Corresponding Symposium Organizer (2014–2015).

Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Local Committee (2016).

第33回化学反応討論会 2017実行委員 (2016–2017).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2012–2013).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

Theoretical Chemistry Accounts, Special Issue of Charge Transfer Modeling in Chemistry, Guest Editor (2015–2016).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Special Issue of “Challenges in Catalysis: From Theory to Experiment,” Guest Editor (2015–2016).

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 (2012–2022).

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).

シミュレーションによる「自然科学における階層と全体」連携研究委員会委員 (2016).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011–2016).

計算物質科学人材育成コンソーシアムイノベーション創出人材育成委員会委員 (2015–2016).

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, 集中講義「計算機化学」, 2016年4月21日-22日.

京都大学大学院工学研究科, 「量子化学II」, 2016年4月-7月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「理論化学」, 2016年7月12日-14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-.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」(代表：塩谷光彦)(計画研究), 「非対称金属配位場を有する超分子系の構造・物性・反応に関する理論研究」, 江原正博 (2016年-2020年).

科研費基盤研究(B), 「複雑量子状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用」, 江原正博 (2016年-2018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-2021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-2015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、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開発途上にあり、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。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。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したい。非対称性に関わるエキシトン・カップリングや非対称因子、錯体光化学反応に関する理論研究を実験と協力して進める。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、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排ガス浄化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) アミロイド線維の末端構造の理論的解明
- b) 親水性／疎水性界面におけるアミロイド β ペプチドの構造の理論的研究
- c) 多変数レプリカ置換法の開発
- d) 生体分子と金属イオンを含む系に有効な高速量子・古典混合計算法の開発
- e) 高速分子動力学シミュレーションプログラム GEMB の開発

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 40 種類以上の病気の原因となっている。例えば，アルツハイマー病はアミロイド β ($A\beta$) 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。アミロイド線維の伸長は末端に $A\beta$ 1 分子が順次結合して β シート構造に変化することで起きるため，末端構造を明らかにすることはアミロイド線維形成を理解する上で重要である。しかし，アミロイド線維の末端領域は 1～2 分子しかないため，実験では観察困難である。そこで分子動力学シミュレーションによりアミロイド線維末端の構造を調べてきた。昨年度はアミノ酸 42 残基からなる $A\beta_{42}$ について調べた。今年度はアミノ酸 40 残基からなる $A\beta_{40}$ についても調べ，さらに計算時間を延長し統計を増やした。その結果，一方の端では 2 本の β シートが離れているのに対し，もう一方では閉じたままになっていることを実験に先駆けて発見した。またその現象は 2 枚の β シート β_1 と β_2 の水素結合の強さの違いと $A\beta$ アミロイド線維の形状に起因していることも解明した。この発見はアミロイド線維の伸長機構を理解するのに役立つと考えられる。
- b) $A\beta$ ペプチドによるアミロイド線維形成は糖鎖と脂質膜の界面，あるいは水と空気の界面のような親水性／疎水性界面で促進されることが実験的に報告されている。しかし，界面における分子レベルでの凝集機構はまだ分かっていない。そこで我々は親水性／疎水性界面での $A\beta$ ペプチドの分子動力学シミュレーションを行った。その結果，親水性／疎水性界面では β_1 と β_2 に相当する部分で β ヘアピン構造を形成することが多いことが分かった。昨年度までの我々のシミュレーションにより，分子内の β シート構造，すなわち β ヘアピン構造が増えると分子間での β シート構造が形成されやすくなることが分かっている。このことから界面で形成される β ヘアピン構造が分子間 β シート構造の形成を促進し，界面での凝集を加速していると考えられる。界面で β ヘアピン構造が形成されやすい理由についても考察した。 β_1 と β_2 は共に界面にしか存在しないためバラバラに運動してエントロピーを高くするよりも， β_1 と β_2 が結合してエンタルピーを低くする方が自由エネルギーを下げられるからであると考えられる。
- c) 数値計算を用いた生体分子の解析には，分子力場 (MM) による古典分子動力学が広く用いられる。 $A\beta$ ペプチドは金属イオンが存在すると凝集が加速されることが知られているが，分子力場を用いた計算では $A\beta$ ペプチドと金属イオンの相互作用を充分に取り込むことができない。このような系を取り扱う手法として，一部分を量子力学 (QM) 的に取り扱う量子・古典混合 (QM/MM) 計算が注目されている。しかし，周期境界条件下でのクーロン項の計算にはこれまで Ewald 法が用いられてきたが，これには計算時間が非常にかかるという問題がある。そこで古典分子動力学計算において用いられてきた particle mesh Ewald (PME) 法を QM 計算に適用し，高速 QM/MM 計算を実現す

る方法を開発した。実際この手法を水中の A β ペプチドと亜鉛イオンからなる系に適用したところ、従来の方法に比べて 167 倍の高速化に成功した。

- d) タンパク質など生体分子系の分子動力学シミュレーションを素朴に行うと自由エネルギー極小状態にとらわれ、十分な構造サンプリングができない。この問題を解決するために以前、我々はレプリカ置換法を開発した。この方法はレプリカ交換法を発展させた手法である。レプリカ交換法では、2つのパラメータ間でその値の交換を試みるのに対し、レプリカ置換法では3つ以上のパラメータの置換を試みる。さらにレプリカ置換法では、メトロポリス法の代わりに諏訪・藤堂の方法を用いることで、レプリカ置換の棄却率を最小化する。そのため離れたパラメータ間におけるパラメータ値の交換が発生し、サンプリング効率を向上させることができる。これまでのレプリカ置換法ではカノニカルアンサンブルにおいて、1変数のみの置換を行ってきた。今年度はレプリカ置換法を定温定圧アンサンブルに拡張し、温度と圧力の2変数を置換する定温定圧レプリカ置換法を開発した。この新しい手法をシニョリンに適用したところ、レプリカ交換法に比べてサンプリング効率を2倍以上改善することに成功した。
- e) 大規模・長時間にわたる分子動力学シミュレーションを行うため、これまでに独自の高速分子動力学プログラム GEMB (Generalized-Ensemble Molecular Biophysics) を開発してきた。このプログラムの特長は①拡張アンサンブル法を用いて効率よく構造サンプリングを行う、②シンプレクティック解法を用いて安定かつ高速に計算できることである。昨年度からこのプログラムの MPI による並列化に取り組み、水分子の計算について並列化率 99.99994394% という非常に高い並列化計算性能を達成した。現在タンパク質など全ての原子についての並列化を進めている。今後、この高速計算プログラムをスパコン上で用いることで大規模・長時間分子動力学シミュレーションを実現できると考えている。

B-1) 学術論文

H. OKUMURA and S. G. ITOH, “Structural and Fluctuational Difference between Two Ends of A β Amyloid Fibril: MD Simulation Predicts Only One End Has Open Conformations,” *Sci. Rep.* **6**, 38422 (9 pages) (2016).

R. GUPTA, S. SAITO, Y. MORI, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. TOMINAGA, “Structural Basis of TRPA1 Inhibition by HC-030031 Utilizing Species-Specific Differences,” *Sci. Rep.* **6**, 37460 (14 pages) (2016).

H. NISHIZAWA and H. OKUMURA, “Rapid QM/MM Approach for Biomolecular Systems under Periodic Boundary Conditions: Combination of the Density-Functional Tight-Binding Theory and Particle Mesh Ewald Method,” *J. Comput. Chem.* **37**, 2701–2711 (2016).

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Oligomer Formation of Amyloid- β (29-42) from Its Monomers Using the Hamiltonian Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulation,” *J. Phys. Chem. B* **120**, 6555–6561 (2016).

W. KHUNTAWE, T. RUNGROTMONGKOL, P. WOLSCHANN, P. PONGSAWASDI, N. KUNGWAN, H. OKUMURA and S. HANNONGBUA, “Conformation Study of ϵ -Cyclodextrin: Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations,” *Carbohydr. Polym.* **141**, 99–105 (2016).

S. RUIZ-BARRAGAN, K. ISHIMURA and M. SHIGA, “On the Hierarchical Parallelization of Ab Initio Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **646**, 130–135 (2016).

齊藤天菜, 望月祐志, 山崎大, 石村和也, 「Intel Xeon Phi 上での SMASH による並列化 DFT 計算の性能評価」, *J. Comput. Chem. Jpn.* **15**, 92–96 (2016).

B-3) 総説, 著書

森 義治, 奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで探るタンパク質・ペプチドの圧力変性」, *生物物理* **56**, 212–216 (2016).
伊藤 暁, 奥村久士, 「レア・イベントを捕えるための新たな分子シミュレーション手法——アミロイド線維形成の理解に向けた取り組み——」, *日本物理学会誌* **71**, 463–468 (2016).

B-4) 招待講演

奥村久士, 「アミロイド線維の分子動力学シミュレーション」, 平成28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「生物の形態形成の多様性の細胞レベルでの共通原理の解明とそのための統計数理学的方法の開発」ミーティング, 基礎生物学研究所, 2016年12月.

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第10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, 2016年10月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションの基礎と生体分子の動的秩序形成研究への応用」, 第3回新学術領域研究「動的秩序と機能」若手研究会, 加賀観光ホテル, 加賀, 2016年10月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションによるアミロイド β ペプチドの集合と離散」, 第四回CUTE シンポジウム: コンピュータ化学, 三重大学, 津, 2016年6月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションによるアミロイド線維の離合集散」, 日本化学会第96春季年会特別企画「どこまで明らかになったか? 自己組織化のメカニズム: アミロイド形成から人工系」, 同志社大学, 京田辺, 2016年3月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで探るアミロイド β ペプチドの凝集, 離散」, CAMD セミナー, 国立長寿医療研究センター, 大府, 2016年2月.

H. OKUMURA, “Computational molecular science to reveal dynamical ordering of amyloid fibril,” Okazaki Institute for Integrative Bioscience Retreat, Mikawawan Resort Linx, Nishio (Japan), November 2016.

H. OKUMURA, “Dynamical ordering of amyloid fibril studied by molecular dynamics simulations,” Thai-Japan Symposium in Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai (Thailand), November 2016.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations to study dynamical ordering of amyloid fibril,” 2016 NCTS October Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), October 2016.

H. OKUMURA, “Suwa-Todo algorithm in generalized-ensemble algorithms: Replica-permutation and simulated tempering methods,” Free Energy Landscape of Protein Folding and Dynamics by Simulations based on Enhanced Conformational Sampling Algorithms, Nagoya University, Nagoya (Japan), July 2016.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for assembly and disassembly of A β amyloid fibrils,” 8th IKUSTAR, Kasetsart University, Bangkok (Thailand), June 2016.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations of amyloid fibrils,” 2016 NCTS March Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), March 2016.

H. OKUMURA, “Pressure induced structural change of proteins by molecular dynamics simulations,” Eighth Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences, Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan), February 2016.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations of proteins under high pressure,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016, Bangkok International Trade & Exhibition Centre, Bangkok (Thailand), January 2016.

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).

伊藤 暁, 平成25年度日本生物物理学会中部支部講演会優秀発表者賞 (2014).

伊藤 暁, 新学術領域研究「動的秩序と機能」第3回国際シンポジウムポスター発表賞 (2015).

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12運営委員 (2015–2016).

日本生物物理学会中部支部会幹事 (2013–2015).

分子シミュレーション研究会幹事 (2011–2014).

学会の組織委員等

分子シミュレーションスクール実行委員 (2011–2016).

自然科学における階層と全体シンポジウム実行委員 (2012–2016).

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).

その他

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」第3部会研究担当者 (2010–), 広報小委員会委員 (2010–2014).

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」, 2016年12月13日.

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンターオリオン公募研究, 「アミロイド線維における動秩序形成機構を解明し阻害法を開発する計算分子科学」, 奥村久士 (2016年度–2018年度).

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), 「アミロイド線維の動的秩序形成過程の全貌の理論的解明」, 奥村久士 (2016年度–2017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, 「シミュレーションと実験の連携によるアミロイド線維形成の機構解明」, 奥村久士 (2015年度).

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タペプチド凝集機構の理論的研究」, 奥村久士 (2014年度–2015年度).

自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンターオリオン公募研究, 「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タ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

- a) これまで親水性／疎水性溶液界面でアミロイド β ペプチド1本のシミュレーションを行ってきた。今後この界面で複数本のアミロイド β 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う。そして、アミロイド β ペプチドが自律的に集合するメカニズムを理論的に解明する。
- b) A β ペプチドの凝集が金属イオンにより加速される理由を調べるため、水中に複数本のA β ペプチドと金属イオンが存在する系のシミュレーションを行う。ここでは今年度我々が開発した高速なQM/MM 計算手法を用いる。A β ペプチドと金属イオンの間で配位結合が形成されるか否か、形成されるとすればどの残基との間で形成されるのか明らかにし、金属イオンによるA β ペプチドの凝集加速機構を解明する。
- c) アミロイド線維の生成はバラバラのモノマー状態から核生成過程を経て、アミロイド線維が伸長し平衡状態に至る。しかし、これまでのシミュレーション研究ではこの全過程を調べた研究はない。そこで比較的凝集しやすい短いペプチドについて100本以上のモノマーから核生成過程、伸長過程を経てアミロイド線維が形成される過程の全貌を全原子分子動力学シミュレーションで明らかにする。このシミュレーションによりペプチドが自律的に集合する物理化学的メカニズムを解明する。

理論・計算分子科学研究部門

藤 田 貴 敏（特任准教授（若手独立フェロー））（2016 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：理論化学，計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機半導体の励起子ダイナミクスの理論研究
- b) π 共役分子集合体の構造－機能相関の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機半導体の光物性を考えるうえで，励起子の形成や拡散を考えるのは重要である。我々は電子状態理論や量子動力学法を組み合わせることにより，有機半導体中の励起子ダイナミクスを取り扱える方法を開発した。本研究で p 型有機半導体薄膜の励起子ダイナミクスを解析した結果，有機半導体の光物性が従来考えられてきたフレンケル励起子モデルでは説明つかないこと，光励起後にフレンケル型励起子と電荷移動型励起子が混合した状態が生成することを見出だした。
- b) 有機分子を使った機能性材料を設計する試みが行われており，様々の π 共役分子系の合成が行われている。本研究ではピロール環を持つ π 電子系分子結晶多形に着目し， π - π スタッキング構造と電荷移動度の関係について理論研究を行った。3 種の結晶構造について電子状態計算と電荷移動理論を用いた解析を行った。3 種の結晶はいずれもヘリンボーン状の結晶構造を持つにもかかわらず，スタッキング様式の違いにより電荷移動の次元性や異方性が変化することが分かった。

B-1) 学術論文

T. FUJITA, S. ATAHAN-EVRENK, N. P. D. SAWAYA and A. ASPURU-GUZZIK, “Coherent Dynamics of Mixed Frenkel and Charge Transfer Excitons in Dinaphtho[2,3-*b*:2'3'-*f*]thieno[3,2-*b*]-thiophene Thin Films: The Importance of Hole Delocalization,” *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1374–1380 (2016).

B-4) 招待講演

藤田貴敏, 「励起子の計算物理化学——分子集合体の光物性と励起ダイナミクス——」, 第 248 回自然環境論セミナー, 神戸大学, 神戸 (日本), 2016 年 3 月.

藤田貴敏, 「分子集合体の光物性と励起子についての理論研究」, 第 59 回量子物理化学セミナー, 横浜市立大学, 横浜 (日本), 2016 年 7 月.

藤田貴敏, 「低分子有機半導体の光物性と励起子ダイナミクス」, 日本物理学会秋季大会シンポジウム, 金沢大学, 金沢 (日本), 2016 年 9 月.

T. FUJITA, “Exciton Dynamics in DNTT Thin Films,” EMN Meeting on Theory and Computation, South Point Hotel, Las Vegas (U.S.A.), October 2016.

T. FUJITA, “Theoretical characterization of energy transport in the chlorosome light-harvesting antenna from green sulfur bacteria,” The 9th Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, Commodore Hotel, Gyeongju (Korea), November 2016.

T. FUJITA, “Dynamics of Frenkel and Charge Transfer Excitons in DNTT Thin Films,” The 4th Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Soochow University, Suzhou (China), December 2016.

C) 研究活動の課題と展望

今後は有機半導体のpn接合やイオンペア分子集合体などのより複雑な系に展開したい。より複雑な系を扱う上では電子状態理論を高精度化する必要があり、特に軌道エネルギー・励起エネルギーの差や電子カップリングをより正確に計算する必要がある。フラグメント分子軌道をベースにしたカップリング計算の開発を進めており、全電子計算から準粒子の有効ハミルトニアンを導出する手法を検討中である。

岡 崎 圭 一（特任准教授（若手独立フェロー））（2016 年 6 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：理論生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子モーター F_1 -ATPase の動作メカニズムの解明
- b) 一分子実験時系列データの解析手法の開発と糖鎖分解型モーターへの応用
- c) タンパク質が引き起こす大規模生体膜変形メカニズムの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ATP 合成酵素は、バクテリアからヒトまで、あらゆる生物の生命活動に必須なエネルギー源 ATP を合成する酵素である。その ATP 合成酵素において、ATP を合成する酵素部位をなすのが F_1 -ATPase である。 F_1 -ATPase 自体は、逆反応である ATP 加水分解エネルギーを用いて、回転軸を逆方向に回転させるモーターである。多くの一分子実験や結晶構造解析によりその化学力学共役メカニズムが明らかになってきたが、まだわからないこともある。その一つが、我々が以前取り組んだ ATP 加水分解後のリン酸解離のタイミングである。我々は、全原子分子動力学シミュレーションを用いて、リン酸解離が ADP 解離より後に起こることを示した。また、そのリン酸解離が回転力を生み出す原子レベルのメカニズムを明らかにした。もう一つの課題は、一分子実験で特定された状態（ATP 結合待ち状態、加水分解待ち状態）と原子レベルの構造との対応付けである。これについて、実験家と共同で、一分子 FRET 実験と F_1 -ATPase 結晶構造の主成分解析などから、今までよくわかっていなかった ATP 結合待ち状態の構造状態について新たな情報を得ることができた。さらに、この情報を生かして、全原子シミュレーションからその原子レベルの構造を同定しようとしているところである。
- b) 生体分子モーターが機能する際には、時間・空間的にマルチスケールなダイナミクスが関わっている。異なる時間・空間分解能を持つ手法である一分子実験と分子シミュレーションは、その動作メカニズムの解明においてそれぞれの強みがある。しかしながら、これらの手法から得られる結果には往々にしてギャップがあり、動作メカニズムの全貌の解明には至らないことが多い。このギャップを埋めるために、一分子実験時系列データの解析から、その背後にある状態・エネルギー地形などを推定する一般的な方法論を開発する。そして、今まで検出困難であった動作サイクル中の中間状態などを同定し、分子シミュレーションによる原子レベルのメカニズムと直接結びつけることを目指す。糖鎖分解型モーターを例にとって方法論の開発中である。
- c) 細胞中で生体膜は様々な形状をしている。ミトコンドリアのクリステやゴルジ体など様々な形状・曲率を持った構造が見られるが、その形成メカニズムは必ずしも良くわかっていない。このマイクロメートルスケールの大規模生体膜変形メカニズムを粗視化モデルによるシミュレーションで明らかにする。特に、タンパク質が引き起こす膜変形に注目して、タンパク質の効果を粗視化モデルに取り入れているところである。

B-1) 学術論文

M. SUGAWA, K. OKAZAKI, M. KOBAYASHI, T. MATSUI, G. HUMMER, T. MASAIKE and T. NISHIZAKA,
“ F_1 -ATPase Conformational Cycle from Simultaneous Single-Molecule FRET and Rotation Measurements,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, E2916–E2924 (2016).

B-4) 招待講演

K. OKAZAKI, “Mechanochemical Coupling, Elasticity and Friction of F_1 -ATPase,” The 9th Korea-Japan Seminars on Biomolecular Science, Gyeongju (Korea), November 2016.

K. OKAZAKI, “Conformational Cycle, Elasticity and Friction of F_1 -ATPase,” The Tokyo Molecular Motor Show, 学習院大学, 東京, 2016年9月.

K. OKAZAKI, “Conformational Dynamics, Mechanochemical Coupling, and Viscoelasticity of F_0F_1 ATP synthase,” 野地研究室セミナー, 東京大学工学系研究科, 東京, 2016年8月.

B-6) 受賞, 表彰

岡崎圭一, 日本生物物理学会若手奨励賞 (2014).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

第10回分子シミュレーションスクール世話人 (2016).

学会の組織委員等

日本生物物理学会運営委員 (2010–2011).

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構融合発展促進研究プロジェクト, 「ベイズ推定を用いた生体分子モーターの動作メカニズムの解明: 一分子実験と分子シミュレーションの橋渡し」, 岡崎圭一 (2016年–2018年).

日本学術振興会海外特別研究員, 「生体分子モーターにおけるアロステリック遷移の自由エネルギー計算」, 岡崎圭一 (2012年–2014年).

日本学術振興会特別研究員 (PD), 「分子モーターの動作機構のマルチスケールな解析: 全原子・粗視化シミュレーション」, 岡崎圭一 (2009年–2012年).

日本学術振興会海外特別研究員 (DC 2), 「多谷エネルギー地形モデルによるタンパク質の構造変化機構のシミュレーション研究」, 岡崎圭一 (2007年–2009年).

C) 研究活動の課題と展望

2016年6月に着任して以来, 生体分子マシンの機能ダイナミクスを理論的な手法で解明して, そのデザイン原理を探索する研究を進めている。単一の生体分子モーターの原子レベルのダイナミクスから, タンパク質の集合体が引き起こすマイクロメートルスケールの大規模生体膜変形まで, 幅広いスケールの現象を全原子・粗視化シミュレーションや統計力学的モデリングを駆使して明らかにしていく。