

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) 酵素反応の反応機構に関する理論研究
- b) ポリセオナミド B の膜への挿入およびイオン透過に関する理論研究
- c) 時計タンパク質 KaiC の概日リズムに関する理論研究
- 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) 遷移状態理論では、反応座標に沿った運動が最も遅く、他のモードは反応座標よりも圧倒的に速く緩和し常に熱平衡にあると仮定する。果たしてそのような描像に基づいて凝縮系の反応が進行しているのだろうか。我々は、cis-trans 異性化の酵素反応を例に、遷移状態と始状態と終状態の両方の状態を繋ぐ反応性軌道を多数発生させ、反応ダイナミクスの解析を進めている。その結果、異性化自体は数ピコ秒で終了し、決して反応座標上の緩慢な酔歩運動ではないことを示すとともに、始状態の平衡分布ではほとんど見出されない構造励起状態を経て反応が進むことを見出した。さらに、古くから提唱されている酵素による遷移状態の安定化に加え、構造励起状態の形成により単純な確率論的熱励起で反応が進行しないことや遷移状態での反応軌跡の再交差の抑制などが明らかになってきた。
- b) 一分子速度論に基づく化学反応の研究として、ポリセオナミド B (pTB) のイオン透過機構の解析を展開している。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。また、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解明されている。一分子反応論に基づく 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、水や膜内の pTB の構造およびその揺らぎ等の解析を行った。現在は、膜侵入の自由エネルギーおよびその動的過程の解析を進めている。
- c) 生体分子系の機能の発現機構に関する研究も進めている。その一例として、シアノバクテリアの概日リズムを担う Kai タンパク質系の概日リズムを解析している。この系の概日リズムは KaiA, KaiB, KaiC の 3 つのタンパク質により制御され、とくに KaiC が重要であることが知られている。最近、秋山らは、KaiC の構造を解明するとともに、概日リズムの周期と ATP 加水分解能との相関などを解明した。我々は、原子レベルでの ATP 加水分解反応機構の解析から、素反応およびタンパク質の構造変化を考慮した数理モデルによる概日リズムの解析まで、生体分子系の機能としての KaiC の概日周期の発現に至る幅広い時間・空間スケールの解析を進めている。
- d) 生体分子系の機能の発現機構の解析として、エネルギー移動の解析も行っている。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解明のままである。Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質を例に

励起エネルギー移動の解析を行い、各色素のエネルギー準位およびその揺らぎの解析手法の開発を進めている。最近、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、各色素の構造や色素周辺的环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) 揺らぎが如何に反応や機能に関わっているかに関する上記の研究に加え、水を例に揺らぎの熱力学的性質への影響について解析を行っている。水は常温付近で様々な熱力学異常性を示し、融点以下でその異常性はさらに増す。そのため、水の異常性の起源は過冷却状態にあると考えられているが、結晶化が容易に進行するため実験的検証は非常に困難である。我々は、室温から極度の過冷却状態にいたる非常に幅広い温度領域の構造・ダイナミクスを系統的な解析により、ある温度以下では室温状態で主要な局所的高密度状態が不安定化しスピノダル分解的な挙動を示すことを解明した。さらに、水のガラス転移温度が低い物理的起源に対する提案を行った。

B-1) 学術論文

M. OKUDA, M. HIGASHI, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Vibrational Frequency Fluctuations of Ionic Vibrational Probe in Water: Theoretical Study with Molecular Dynamics Simulation,” *Chem. Phys. Lett.* **683**, 547–552 (2017).

B-3) 総説, 著書

森 俊文, 斉藤真司, 「超長時間シミュレーションで見るタンパク質のフォールディング過程」, *生物物理* **57**, 030–032 (2017).

B-4) 招待講演

甲田信一, 「素過程に立脚した時計タンパク質概日リズムの反応モデル: 反応から機能へ」, 研究会「凝縮系の理論化学」, 那覇, April 2017.

T. MORI, “Molecular study of the interplay between chemical reactions and protein conformational changes in biomolecular systems,” KAKENHI International Symposium on “Studying the Function of Soft Molecular Systems,” Sapporo, June 2017.

S. SAITO, “Supercooled water: Fluctuation, glass transition, and quantum effects,” Korea-Japan Molecular Symposium 2017, Pusan (Korea), July 2017.

S. KODA and S. SAITO, “Reaction model for circadian rhythm of Kai system considering elementary processes,” ANSCSE21, Pathum Thani (Thailand), August 2017.

森 俊文, 「Transition path sampling 法による酵素反応の遷移ダイナミクス解析」, 「レアイベントの計算科学」研究会, 熱海, August 2017.

甲田信一, 「時計タンパク質概日リズムの理論研究: ピコ秒から 24 時の時間階層」, 新学術領域「柔らかな分子系」第 24 回ワークショップ「若手研究者が描く分子理論の未来」, 仙台, September 2017.

森 俊文, “Deciphering the heterogeneous dynamics of proteins from the analysis of millisecond-long molecular dynamics simulations,” 第 55 回日本生物物理学会年会 “Softness and functions of biological molecules under various environments” シンポジウム, Kumamoto, September 2017.

S. SAITO, “Supercooled water: Fluctuation, glass transition, and vibrational entropy,” Max-Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter, Hamburg (Germany), September 2017.

S. KODA and S. SAITO, “Reaction model for circadian rhythm of Kai system by considering reactions and conformational changes,” APCTCC8, IIT Bombay, Mumbai (India), December 2017.

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).

Pacificchem2020国内実行委員 (Computational and Theoretical 分野) (2017–2020).

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 (2015–2017).

European Research Council (ERC) 審査員 (2016–2017).

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

神戸大学大学院理学研究科, 「量子化学特論」, 2017年6月22日-23日.
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」, 2017年12月12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).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、ダイナミクスに非常に敏感な多時間相関関数を利用し、液体の高速な揺らぎ・緩和、過冷却液体の動的不均一性、生体分子の幅広い時間スケールを持つ運動の動的結合の様相などの解析を行ってきた。これらの揺らぎや緩和過程の理論研究を踏まえ、幅広い時空間スケールをもつ複雑な揺らぎの中から、化学反応や機能および熱力学的性質が如何に生み出されるかについて理論・計算科学研究を進めている。具体的には、生体分子系における化学反応の描像の獲得と従来の理論における反応の描像の検討に加え、イオンチャネルを例に拡散・反応過程およびMichaelis-Menten理論を検討し、一分子反応論の観点から凝縮系反応理論の成立の基盤の解明を目指している。また、生体分子の機能に関する解析として、原子・分子レベルからタンパク質系レベルにいたる時計タンパク質KaiCの概日リズムの発現機構、FMOタンパク質における励起エネルギー移動機構の解析を進めている。これらの研究に加え、水の特異的物性発現の起源の研究をさらに進める。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運動が如何に変化するのか等に関する理論研究を推進する。

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・電子融合デバイスの理論設計
- 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
- e) 光励起電子ダイナミクス第一原理計算プログラム SALMON の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近では，数～十数 nm 程度の極めて精密な高次ナノ構造体を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領域での近接場光励起ダイナミクスが起り，そのダイナミクスに起因する新たな光・電子融合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と，その理論に基づく光励起電子ダイナミクス第一原理計算プログラムを開発してきた。当初は，このプログラムは GCEED と名付けていたが，孤立系，ナノ構造体，周期系バルク，表面・界面等，様々な系の光応答を取り扱うために，GCEED を大幅に改変し，SALMON (Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience) として開発を進めた。SALMON を用いて金属有機構造体 (MOF) 中のアセチレンを二倍波励起できることを実証した。また，シリコン薄膜を対象として，始状態と終状態が異なる波数を持つバンド間の波数励起ができることを実証した。いずれの光励起も近接場光励起に起因するものである。
- 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 SALMON 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ている。本年度は，MoS₂-Graphene の光励起過程の詳細を明らかにした。
- c) プラチナ，ロジウム，パラジウムを用いた三元触媒は，自動車排ガス浄化触媒として使われているが，いずれの金属も高価であり，これらの金属を豊富に存在する安価な物質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) 分子動力学計算法を用いて，CeO₂ 表面に Cr と Cu がドーピングされている系の 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。本年度も，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研究を進めた。

- e) 孤立系, ナノ構造体, 周期系バルク, 表面・界面等様々な系を対象として, その光励起電子ダイナミクスの計算を行う第一原理超並列計算プログラム SALMON の開発を行った。ソースコードまで含めて公開した。<http://salmon-tddft.jp>

B-1) 学術論文

T. YATSUI, H. SAITO and K. NOBUSADA, "Angstrom-Scale Flatness Using Selective Nano-Scale Etching," *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 2181–2185 (2017).

T. YATSUI, M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, "Nano-Scale Chemical Reactions Based on Non-Uniform Optical Near-Fields and Their Applications," *Prog. Quantum Electron.* **55**, 166–194 (2017).

K. KOIZUMI, M. HATAKEYAMA, M. BOERO, K. NOBUSADA, H. HORI, T. MISONOU and S. NAKAMURA, "How Seaweeds Release the Excess Energy from Sunlight to Surrounding Sea Water," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 15745–15753 (2017).

M. NODA, M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, "Second Harmonic Excitation of Acetylene by the Optical Near Field Generated in a Porous Material," *J. Phys. Chem. C* **121**, 11687–11692 (2017).

K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA, "Development of Theoretical Approach for Describing Electronic Properties of Hetero-Interface Systems under Applied Bias Voltage," *J. Chem. Phys.* **146**, 084706 (10 pages) (2017).

K. IIDA and K. NOBUSADA, "Atomically Modified Thin Interface in Metal-Dielectric Hetero-Integrated Systems: Control of Electronic Properties," *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 145503 (8 pages) (2017).

K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO, "An Atomic-Level Insight into the Basic Mechanism Responsible for the Enhancement of the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on a Cu/CeO₂ Surface," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3498–3505 (2017).

K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO, "Simple but Efficient Method for Inhibiting Sintering and Aggregation of Catalytic Pt Nanoclusters on Metal-Oxide Supports," *Chem. –Eur. J.* **23**, 1531–1538 (2017).

B-3) 総説, 著書

T. YATSUI and K. NOBUSADA, "Near-Field Assisted Chemical Reactions and Its Applications," *Progress in Nanophotonics* **4**, 57–86 (2017).

B-4) 招待講演

信定克幸, 「近接場光励起により発現する新奇光機能場の計算科学的設計」, 第4回「京」を中核とするHPCIシステム利用研究課題成果報告会, コクヨホール, 東京品川, 2017年11月.

B-5) 特許出願

特願 2017-159786, 「可視光プラズモニック合金ナノ粒子, その製造方法, 及びその用途」, 佐藤良太, 寺西利治, 川脇徳久, 信定克幸, 飯田健二, 2017年.

B-6) 受賞, 表彰

信定克幸, 平成 28 年度実施課題における HPCI 利用研究課題優秀成果賞 (2017).

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–).

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).

理論化学討論会世話人幹事 (2017–).

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).

筑波大学計算科学研究センター共同研究委員会委員 (2015–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2016–).

その他

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).

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, 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).

科研費基盤研究(B),「近接場光励起を用いた光高機能ナノ物質の計算科学的設計」, 信定克幸 (2017年-2020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。また、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。我々は、既にその様な第一原理計算プログラム SALMON を世界にささかけて開発済みである。今後は、ナノ光応答理論と計算科学的手法 SALMON 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。

*) 2018年1月15日逝去

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) 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。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。
- 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，関連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

T. YANAI, Y. KURASHIGE, M. SAITOW, J. CHALUPSKÝ, R. LINDH and P.-A. MALMQVIST, “Influence of the Choice of Projection Manifolds in the CASPT2 Implementation,” *Mol. Phys.* **115**, 2077–2085 (2017).

R. SATO, H. KIOTH-NISHIOKA, T. YANAI and Y. SHIGETA, “Theoretical Analyses on Triplet–Triplet Annihilation Process of 9,10-Diphenylanthracene in Solution,” *Chem. Lett.* **46**, 873–875 (2017).

Y. KOBAYASHI, H. OKAJIMA, H. SOTOME, T. YANAI, K. MUTOH, Y. YONEDA, Y. SHIGETA, A. SAKAMOTO, H. MIYASAKA and J. ABE, “Direct Observation of the Ultrafast Dynamic Evolution of Open-Shell Biradical Contributions in Photochromic Radical Dimer,” *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6382–6389 (2017).

K. MIYATA, Y. KURASHIGE, K. WATANABE, T. SUGIMOTO, S. TAKAHASHI, S. TANAKAI, J. TAKEYA, T. YANAI and Y. MATSUMOTO, “Coherent Singlet Fission Activated by Symmetry Breaking,” *Nat. Chem.* **9**, 983–989 (2017).

X.-G. XIONG and T. YANAI, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-Type Atomic Orbital Based Density Functional Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 3236–3249 (2017).

T. YANAI, M. SAITOW, X.-G. XIONG, Y. KURASHIGE, J. CHALUPSKÝ, S. GUO and S. SHARMA, “Multistate Complete-Active-Space Second-Order Perturbation Theory Based on Density Matrix Renormalization Group Reference States,” *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 4829–4840 (2017).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Quantum chemistry with correlated many-electron theory,” OKAZAKI - STRASBOURG Symposium, Institute of Physics and Chemistry of Materials, Strasbourg (France), May 2017.

T. YANAI, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-type Atomic Orbital Based Density Functional Theory,” New Frontiers in Electron Correlation, Telluride, CO (U.S.A.), June 2017.

T. YANAI, “Quantum chemistry with highly entangled many-electron theory,” 2017 Summer Symposium of KCS-Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium, Busan (Korea), July 2017.

T. YANAI, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-Type Atomic Orbital Based Density Functional Theory,” The 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Munich (Germany), August–September 2017.

T. YANAI, “Advanced Multireference Electronic Structure Theory with ab initio Density Matrix Renormalization Group,” The 8th Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, Mumbai (India), December 2017.

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).

T. YANAI, The 2017 Pople Medal of Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (2017).

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).

日本学術振興会外国人招へい研究者(長期)受入: Dr. X.-G. Xiong (中国科学院上海応用物理研究所) 期間1年, 柳井 毅 (2016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), 公募班代表「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フォトクロミック分子への応用」, 柳井 毅 (2017年度–2018年度).

科学技術振興機構さきがけ研究(マテリアルズインフォ),「人工ニューラルネットワーク理論に基づく第一原理量子多体シミュレータの開発」, 柳井 毅 (2017年度–2020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。

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) AMO 物理学に基づく分子系の観測と制御の理論研究
- b) 量子散逸系のダイナミクス理論に基づく凝縮相分子系における反応過程の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年、冷却原子系の分野を中心に Floquet Engineering と呼ばれる考え方が注目を集めている。Floquet Engineering では、注目する系を外部から周期的に駆動することで制御し、望みのハミルトニアンや量子状態を実現し、未開の物理を探索するための舞台を与えている。本研究課題では、Floquet Engineering の枠組を凝縮相分子系におけるエネルギー移動や電荷移動など散逸系の量子ダイナミクス現象に適用し、Floquet Engineering を用いて分子間のエネルギー移動や電荷移動を操作し得ることを見出した。理論解析と数値解析により、凝縮相のような散逸や揺らぎに曝された量子系においても Floquet Engineering は頑健に機能することを明らかにした。
- b) 近年の分光実験により、緑色植物等の光化学系 II (PSII) 反応中心における初期電荷分離は数百フェムト秒の時間スケールで起こることが示唆されているが、これは比較的良好に理解されている紅色細菌の反応中心に比べて約 10 倍も速い。本研究課題では、タンパク質の構造・色素の配置に関する小さな差異と光化学系 II の超高速電荷分離反応の実現の関係性について研究を進めている。最近の二次元電子分光データは色素の分子内振動が PSII の電荷分離を促進する可能性を示唆しているが、電荷分離状態は光学禁制であるため詳細な情報を分光学的に得ることは容易ではない。我々は分子シミュレーションの助けを借りながら、分子内振動モードによる PSII 電荷分離への影響を量子ダイナミクス計算と分光スペクトルのモデリングに基づいて解析を進めている。

また、有機薄膜太陽電池はフレキシブルかつ低コストのエネルギー源として期待されている一方で、そのエネルギー変換効率は 10% 程度にとどまり実用化には更なる改善が必要である。有機物質では、その低誘電率のため室温の熱エネルギーよりも遥かに大きな電子・正孔の強束縛状態からの電荷分離過程が含まれており、その詳しい機構は未だ明らかではない。本研究課題では、有機物質における電子フォノン相互作用によるポーラロン形成および量子コヒーレンスとそのデコヒーレンスとの競合に着目し、ポーラロンの形成過程を正しく記述する量子ダイナミクス計算を行った。その結果、ポーラロン形成がコヒーレントな超高速電荷分離過程からインコヒーレントな電荷再結合過程への遷移を引き起こし、これにより電荷再結合を遅らせることで電荷分離状態が長時間維持され得ることを明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. FUJHASHI, L. CHEN, A. ISHIZAKI, J. WANG and Y. ZHAO, "Effect of High-Frequency Modes on Singlet Fission Dynamics," *J. Chem. Phys.* **146**, 044101 (11 pages) (2017).

B-3) 総説, 著書

G. D. SCHOLES, G. R. FLEMING, L. X. CHEN, A. ASPURU-GUZI, A. BUCHLEITNER, D. F. COKER, G. S. ENGEL, R. VAN GRONDELLE, A. ISHIZAKI, D. M. JONAS, J. S. LUNDEEN, J. K. MCCUSKER, S. MUKAMEL, J. P. OGILVIE, A. OLAYA-CASTRO, M. A. RATNER, F. C. SPANO, K. B. WHALEY and X. Y. ZHU, "Using Coherence to Enhance Function in Chemical and Biophysical Systems," *Nature* **543**, 647–656 (2017).

B-4) 招待講演

石崎章仁, 「HFSP 2017年若手研究 Grant」, 2017年度生命科学系学会合同年次大会 AMED フォーラム～HFSP 国際 Grant トへの招待～, 神戸ポートピアホテル, 兵庫県神戸市, 2017年12月.

石崎章仁, 「量子散逸系として見る光合成光捕集系」, 2017年度生命科学系学会合同年次大会, 神戸ポートピアホテル, 兵庫県神戸市, 2017年12月.

A. ISHIZAKI, "Quantum dynamical aspects in biophysical and material systems," 1st QST International Symposium "Quantum Life Science," Tokyo Bay Makuhari Hall, Makuhari (Japan), July 2017.

A. ISHIZAKI, "Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems," University of Leeds, Leeds (U.K.), July 2017.

A. ISHIZAKI, "Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems," University of Manchester, Manchester (U.K.), July 2017.

A. ISHIZAKI, "Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems," University College London, London (U.K.), July 2017.

A. ISHIZAKI, "Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems," University of Oxford, Oxford (U.K.), July 2017.

A. ISHIZAKI, "Theory of real-time quantum dissipative dynamics and its application to photosynthetic light harvesting systems," Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart (Germany), July 2017.

石崎章仁, 「多光子分光法の可能性——量子もつれ分光法は可能か——」, 第14回 AMO 討論会, 東京電気通信大学, 東京都府中市, 2017年6月.

石崎章仁, 「光合成初期過程は量子力学を巧みに利用している? ～理論家の隙間産業研究～」, すぐには役に立たない!? 研究講座～自然の力でもものづくり～, 科学技術振興機構東京本部別館, 東京都千代田区, 2017年6月.

石崎章仁, 「量子散逸系の動力学理論とその化学・生物物理ダイナミクスへの展開」, 第271回分子工学コロキウム, 京都大学, 京都府京都市, 2017年5月.

石崎章仁, 「量子散逸系のダイナミクス理論とその光合成初期過程への展開」, 理化学研究所「物質階層原理研究」第1回春期研究会, 御殿場高原ホテル, 静岡県御殿場市, 2017年5月.

石崎章仁, 「凝縮相量子ダイナミクスの理論とその光合成初期過程への展開」, 近畿化学協会コンピュータ化学部会公開講演会(第98回例会), 大阪科学技術センター, 大阪府大阪市, 2017年2月.

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」, 東京大学, 東京都文京区, 2017年1月.

B-6) 受賞, 表彰

石崎章仁, 平成 29 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2017).

G. SCHLAU-COHEN, A. ISHIZAKI and M. JOHNSON, Young Investigator Grant 2017 from Human Frontier Science Program (2017).

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).

A. ISHIZAKI, Short-term Fellowship at Wissenschaftskolleg zu Berlin (2012).

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 領域運営委員 (2017).

日本化学会東海支部常任幹事 (2017).

学会の組織委員等

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).

B-8) 大学での講義, 客員

理化学研究所環境資源科学研究センター生体機能触媒研究チーム, 客員研究員, 2016 年 5 月–.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「光合成初期過程の効率性と恒常性を制御する電荷分離・再結合反応の理論研究」, 石崎章仁 (2017 年–2021 年).

Human Frontier Science Program, Young Investigator Grant 2017 “Regulation of photosynthetic light harvesting: how does protein conformation control photophysics?” G. Schlau-Cohen, A. Ishizaki and M. Johnson (2017 年–2020 年).

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).

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

近年,生体系や有機物質系における電荷及びエネルギー移動において,その量子性が移動効率の最適化に関して重要であることが理論的及び実験的に指摘されてきている。これらの動力的過程の性質を十分に明らかにすることは自然に対する理解を深めるだけでなく,微小系の作成及び制御技術の飛躍的進歩と相まり,最適な人工デバイス設計に対する指針を与えるうえでも重要である。従って,分子系の量子性と環境の熱揺らぎを適切に取り扱うことは必要不可欠であるが,これらの領域はまた様々な非自明かつ魅力的な物理現象が生じる舞台となることも明らかになってきている。我々は,これらの非自明的な物理現象が,着目している分子系での電荷,エネルギー,及び熱移動のような動力的過程において本質的役割を果たす可能性を考慮しつつ,様々な素過程の役割を明らかにし,物理現象に対する明瞭かつ本質的理解を深めることを目指したい。

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) 共鳴状態は緩和経路が存在する準安定状態であり，電子状態では，準安定アニオン，多価イオン，内殻ホール状態などがある。これらの電子共鳴状態は，理論的には散乱理論， L^2 理論，外挿法で研究されるが，複素吸収ポテンシャル法 (CAP, Complex Absorbing Potential) は L^2 理論に分類され，一般の電子相関理論を利用できるという長所がある。CAP法ではハミルトニアンに複素吸収ポテンシャルを加え，外部に散乱する波動関数を吸収して束縛状態の問題に帰着し，共鳴位置と共鳴幅を計算する。また外挿法の一つに解析接続結合定数法 (ACCC, Analytic Continuation of the Coupling Constant) がある。我々は，電子共鳴状態を計算する方法として射影型 CAP/SAC-CI法や ACCC SAC-CI法を開発し，様々な形状をもつ分子に適用できる CAPとしてポロノイ・ポテンシャルを開発した。本年度は，CAP/SAC-CI法をニトリル基またはイソニトリル基を含む分子の電子共鳴状態に適用し，共鳴状態の through-bond 相互作用に注目して，電子透過スペクトルに新しい帰属を与えた。また，ACCC SAC-CI法における解析接続の方法を検討し，いくつかの分子系でベンチマーク計算を実施し，新しい安定な解析接続の方法を提案した。
- b) 分子は超高压下において新奇な物性や反応を示す。これまで高压下における固体の相転移や凝縮系における物性について固体電子論や第一原理動力学法を用いて理論研究がなされてきたが，分子系の高压下の物性や反応については有用な方法が少なく，理論研究は多くない。我々は独自の PCM XP (extreme pressure) 法を開発し，SAC-CI法に導入することにより，分子の励起状態における圧力 (GPa オーダー) の効果について研究を行った。本年度は，PCM XP法を用いて，高压下におけるフラレーンとブタジエンの Diels-Alder 反応を研究した。本反応ではフラレーンの骨格構造に起因する [6,6] と [5,6] の配位位置における異なる生成物の可能性があり，通常 [6,6] 位置の反応が進行する。本研究によって，超高压下では本反応のエネルギーバリアが低くなり，[6,6] の反応では約 2 GPa，[5,6] の反応では約 10 GPa でバリアが消失することが見出された。またバリアが低くなる要因として，電子的効果とキャビテーション効果が同程度にあることが理論解析から示された。とくに通常は起きない [5,6] タイプの反応が高压下で進行することは興味深く，高压を利用した反応制御が期待できる。
- c) 担持合金微粒子触媒では，微粒子の合金効果および微粒子-担体相互作用が触媒活性の鍵となる。我々はこれまで合金効果および担体効果について凝縮相微粒子触媒 (Au-Pd:PVP) や担持微粒子触媒 (Ag/Al₂O₃) などの触媒活性について系統的に理論研究を実施してきた。本年度は，Cu-M 合金微粒子の構造と電子状態について，Cu_{38-n}M_n (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au; n = 1, 2, 6) を理論モデルとして DFT 計算によって系統的に研究した。Cu₃₇M₁ の結果から偏析エネルギー (segregation energy) が金属 M の d 軌道占有数の変化と相関することを見出した。Cu₃₇M₂ および Cu₃₇M₆ の結果から d 軌道に非占軌道がある 8 族・9 族の原子 (M = Ru, Rh, Os, Ir) では M 原子をコアとするコア・シェル構造が安定であり，d 軌道がほぼ占有される 10 族・11 族の原子 (M = Pd, Ag, Pt, Au) では固溶体構造が安定

である結果を得た。ここで得られた規則は一般的に適用が可能であり、合金微粒子の構造安定性を予測する上で重要な知見である。また、凝縮コロイド相金クラスターによる一級アミンのヒドロアミノ化反応の触媒サイクルの反応機構を明らかにした。

- d) 金属酸化物表面に高分散された金属は、担体表面にドーブされ単核金属の反応場を形成する。アルミナ表面では Al が他の金属に置換されることによって、金属周辺で表面酸素が活性化され、高い反応性を示す。最近、アルミナ表面に Pd 単原子をドーブした Pd₁/γ-Al₂O₃ が CO 酸化に高い触媒活性を示すことが見出された。ここで Pd を汎用元素に代替することができれば、完全に希少元素フリーの触媒を開発することができる。本研究では、M₁/γ-Al₂O₃ (M = Pd, Fe, Co, Ni) における CO 酸化の触媒活性について周期境界 DFT を用いて研究を実施した。その結果、表面にドーブされた金属が II 価をとる M = Ni が律速段階において最も低いエネルギーバリアを持つ結果が得られ、高い活性をもつ可能性が理論計算から示唆された。一方、III 価をとる金属 M = Fe, Co ではエネルギーバリアは高くなる。本反応では中間体における金属と表面酸素の距離や、吸着 CO への表面からの電子移動および電荷分極が重要な因子であることが分かった。この理論計算の結果を受けて、ESICB の実験グループによって実験が行われ、アルミナに Ni を高分散した系において触媒活性が高いことが見出された。本結果は、表面における単核金属サイトの活性化および表面構造の乱れの点で重要な知見であり、理論と実験の協働による重要な研究成果である。また、アルミナ表面における Co クラスターの安定性および凝集抑制効果に関して研究を実施した。

B-1) 学術論文

K. TAKAGI, K. ITO, Y. YAMADA, T. NAKASHIMA, R. FUKUDA, M. EHARA and H. MASU, “Synthesis and Optical Properties of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Active π -Conjugated Benzimidazole Compounds: Influence of Structural Rigidification by Ring Fusion,” *J. Org. Chem.* **82**, 12173–12180 (2017).

R. ZHAO, K. YUAN, S. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA, “Quantum Chemical Insight into La₂C₉₆: Metal Carbide Fullerene La₂C₂@C₉₄ versus Dimetallofullerene La₂@C₉₆,” *Inorg. Chem.* **56**, 11883–11890 (2017).

R. ZHAO, K. YUAN, S. ZHAO, M. EHARA, S. NAGASE, J. M. POBLET and X. ZHAO, “Deciphering the Role of Long-Range Interaction in Endohedral Metallofullerenes: A Revisit to Sc₂C₇₀,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 20481–20488 (2017).

P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA, “Theoretical Insight into Sc₂C₇₆: Carbide Clusterfullerene Sc₂C₂@C₇₄ versus Dimetallofullerene Sc₂@C₇₆,” *Inorg. Chem.* **56**, 10195–10203 (2017).

K. BOBUATONG, H. SAKURAI and M. EHARA, “Intramolecular Hydroamination by a Primary Amine of an Unactivated Alkene on Gold Nanoclusters: A DFT Study,” *ChemCatChem* **9**, 4490–4500 (2017). (Front Cover, Cover Profile)

K. TAKAGI, K. ITO, Y. YAMADA, T. NAKASHIMA, R. FUKUDA, M. EHARA and D. TAKEUCHI, “Synthesis and Optical Properties of Fused π -Conjugated Imidazole Compounds,” *Chem. Lett.* **46**, 1372–1375 (2017).

T. YANG, R. FUKUDA, R. CAMMI and M. EHARA, “Diels–Alder Cycloaddition of Cyclopentadiene and C₆₀ at the Extreme High Pressure,” *J. Phys. Chem. A* **121**, 4363–4371 (2017).

N. TAKAGI, K. ISHIMURA, M. MATSUI, R. FUKUDA, M. EHARA and S. SAKAKI, “Core-Shell Versus Other Structures in Binary Cu_{38-n}M_n Nanoclusters (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, and Au; n = 1, 2, and 6): Theoretical Insight into Determining Factors,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 10514–10528 (2017).

T. SOMMERFELD, J. B. MELUGIN, P. HAMAL and M. EHARA, “Resonance Energies and Lifetimes from the Analytic Continuation of the Coupling Constant Method: Robust Algorithms and a Critical Analysis,” *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 2550–2560 (2017).

T. YANG, R. FUKUDA, S. HOSOKAWA, T. TANAKA, S. SAKAKI and M. EHARA, “A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts $M_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Pd, Fe, Co, and Ni}$),” *ChemCatChem* **9**, 1222–1229 (2017).

M. SAVARESE, U. RAUCCI, R. FUKUDA, C. ADAMO, M. EHARA, N. REGA and I. CIOFINI, “Comparing the Performance of TD-DFT and SAC-CI Methods in the Description of Excited States Potential Energy Surfaces: An Excited State Proton Transfer Reaction as Case Study,” *J. Comput. Chem.* **38**, 1084–1092 (2017).

T. YANG and M. EHARA, “Computational Studies on Reaction Mechanism and Origins of Selectivities in Nickel-Catalyzed (2+2+2) Cycloadditions and Alkenylative Cyclizations of 1,6-Ene-Allenenes and Alkenes,” *J. Org. Chem.* **82**, 2150–2159 (2017).

Y. MORISAWA, S. TACHIBANA, A. IKEHATA, T. YANG, M. EHARA and Y. OZAKI, “Changes in the Electronic States of Low-Temperature Solid *n*-Tetradecane: Decrease in the HOMO–LUMO Gap,” *ACS Omega* **2**, 618–625 (2017).

R. FUKUDA, N. TAKAGI, S. SAKAKI and M. EHARA, “Structures of Bimetallic Copper–Ruthenium Nanoparticles: Incoherent Interface and Surface Active Sites for Catalytic Nitric Oxide Dissociation,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 300–307 (2017).

T. YANG and M. EHARA, “Probing the Electronic Structures of Co_n ($n = 1\text{--}5$) Clusters on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Surfaces Using First-Principles Calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3679–3687 (2017).

M. EHARA, Y. KANAZAWA and T. SOMMERFELD, “Low-Lying π^* Resonances Associated with Cyano Groups: A CAP/SAC-CI Study,” *Chem. Phys.* **482**, 169–177 (2017). (special issue for 70th birthday of L. S. Cederbaum)

B-3) 総説, 著書

江原正博, 櫻井英博, 「複雑系の理論計算化学: Au/Pd 合金クラスター触媒」, 「触媒研究における計算科学の利用」, *触媒* **59**(4), pp. 181–186 (2017).

江原正博, 「計算化学」, 「触媒化学 基礎から応用まで」, 田中庸裕, 山下弘巳編, 講談社; 東京, 第 11.4 章, pp. 250–258 (2017).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

M. EHARA, “Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI and ACCC SAC-CI,” The 8th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC), Mumbai (India), December 2017.

M. EHARA, “Theoretical Molecular Spectroscopy using SAC-CI,” The 2nd International Symposium on Quantum Chemistry at Kwansai Gakuin University, Nishinomiya, Hyogo (Japan), November 2017.

M. EHARA, “Interface in Supported Nanocluster Catalysts,” First Joint Symposium of IMS-NANOTECH, Bangkok (Thailand), October 2017.

M. EHARA, “Structure and Catalytic Activity of Nanocluster Catalysts,” The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21), Bangkok (Thailand), August 2017.*

M. EHARA, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” Forum for Molecular Science, Xi’an Jiaotong University, Xi’an (China), June 2017.

M. EHARA, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Approach from Accurate Electronic Structure Theory,” Fudan University, Shanghai (China), April 2017.

M. EHARA, "Element Strategy for Catalysts and Batteries," Shanghai University, Shanghai (China), April 2017.

M. EHARA, "Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts," The 5th Modeling of Chemical and Biological Reactivity (MCBR-5), Chennai (India), February 2017.

M. EHARA and T. SOMMERFELD, "Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI and ACCC SAC-CI," Recent Advances in Many-Electron Theory (RAMET) 2017, Goa (India), February 2017.

江原正博, 「電子共鳴状態の理論研究」, 分子科学討論会, 東北大学, 仙台, 2017年9月.

江原正博, 「紫外・遠紫外領域に観測される電子状態と分子間相互作用の理論的解析」, 日本分光学会遠紫外分光部会第2回講演会「拓かれる紫外・遠紫外分光法の研究領域」, 東京, 2017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).

日本化学会東海支部会計幹事 (2016).

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会分野別選考委員(複合領域) (2017).

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).

The VIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Prague, Czech, Organization Committee (2017–2018).

The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, International Advisory Board (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).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2016–2017).
日本学術振興会国際事業委員会書面審査員・書面評価員 (2016).
日本学術振興会卓越研究員候補者選考委員会書面審査員 (2016–2017).

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).

The Chemical Record, Special Issue of “Li and Na Rechargeable Batteries,” Guest Editor (2017–2018).

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 (2016–2017).

量子化学ウインタースクール世話人 (2011–2017).

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 (2015–2017).

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).

物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラムWG 委員 (2016–2017).

総合研究大学院大学物理科学コース別教育プログラム運営委員 (2016–2017).

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」, 2017年4月20日–21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).

B-11) 産学連携

自動車用内燃機関技術研究組合,「計算化学による次世代ゼオライトの構造提案」, 江原正博 (2017年–2018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、光機能性分子の電子過程や金属微粒子・バルク触媒を主たる対象とした理論研究を実施し、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、さらに開発を進める必要がある。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する。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、金属微粒子触媒、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) 分子動力学シミュレーションによるアミロイド β 全長の二量体形成
- b) 密度汎関数強束縛法を用いた金属イオンによるアミロイド β ペプチドの凝集
- c) 定温定圧レプリカ置換法による高圧下でのシニョリンの特異な振る舞いの解明
- d) 理論的研究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 β) 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。アミロイド線維を形成したA β ペプチドの構造はNMR実験などでわかっているが、その前段階であるオリゴマーの構造はまだ明らかになっていない。オリゴマー形成の初期段階である二量体形成の機構を明らかにするために、水中のA β 42二分子およびA β 40二分子についてハミルトニアンレプリカ置換分子動力学シミュレーションを行った。その結果、A β 42およびA β 40のどちらでも分子間 β シート構造を形成している二量体を再現することができた。分子間 β シート構造を持つA β 二量体を計算で再現したのは初めてである。またA β 42の方がA β 40よりも分子内で β ヘアピン構造を形成しやすいことを示した。これまでの我々の計算により β ヘアピン構造を形成すると分子間 β シート構造を形成しやすいことが分かっており、そのためA β 42の方がA β 40よりも凝集が速いと説明できる。この結果は実験結果と一致しており、この現象を理論的に解明したのは本研究が初めてである。
- b) A β ペプチドはCu²⁺やZn²⁺などの金属イオンの存在で、その凝集が促進されることが実験により知られている。計算を用いた検討もいくつかなされているが、あらかじめ実験結果を再現することが分かっているパラメータを用いた検証しか行われていない。また、多くの計算はA β ペプチド1本と金属イオンとの相互作用についての計算しか行われておらず、複数のA β ペプチドの凝集促進に関しては研究されていない。そこで古典分子動力学計算と量子化学計算を用いた、より一般的なモデルを用いて金属イオン存在下でのA β ペプチドの凝集促進について調べている。昨年度はそのための量子・古典混合分子動力学シミュレーションを高速化する手法を開発し、実際にこの系の計算を167倍高速化することに成功した。この手法を用いた結果、金属イオンと結合するアミノ酸残基を特定することができた。今後詳細な解析を行い、金属イオンによるA β ペプチドの凝集促進機構を解明する。
- c) レプリカ交換法を発展させてより効率的なシミュレーション手法であるレプリカ置換法をこれまでに開発してきた。しかしこれまでのレプリカ置換法では体積が変化せず、圧力を制御することができなかった。そこで、我々は昨年度定温定圧アンサンブルにおけるレプリカ置換分子動力学法を開発した。この手法をシニョリンに適応したところ、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。シニョリンは10残基からなるペプチドであり、フォールド状態とミスフォールド状態を持つ。解析の結果、フォールド状態は高圧環境下で構造が壊れるがミスフォールド状態はより安定化することを発見した。ペプチドの2次構造は通常加圧とともに壊れるので、この現象は通常とは異なる特異なものである。さらにこの現象が起きる分子論的機構も解明した。

d) 大規模分子動力学シミュレーションを長時間実行するため、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。これまで MPI および OpenMP によるハイブリッド並列化に取り組み, 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。今年度はタンパク質など全ての原子についても並列化を行った。今後さらに効率化を進め, 大規模・長時間分子動力学シミュレーションに実用する。

B-1) 学術論文

M. YAMAUCHI and H. OKUMURA, “Development of Isothermal-Isobaric Replica-Permutation Method for Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations and Its Application to Reveal Temperature and Pressure Dependence of Folded, Misfolded, and Unfolded States of Chignolin,” *J. Chem. Phys.* **147**, 184107 (15 pages) (2017).

B-4) 招待講演

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の形と動き」, 日本物理学会 2017 年度公開講座「物理で探る生物の謎」, 東京, 2017 年 11 月.

奥村久士, 「コンピューターシミュレーションで見るタンパク質」, 自然科学カフェの集い(第 27 回), 東京, 2017 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線維の形成過程と破壊過程」, 近畿化学協会コンピュータ化学部会例会, 大阪, 2017 年 10 月.

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第 11 回分子シミュレーションスクール——基礎から応用まで——, 岡崎, 2017 年 9 月.

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」, 慶應義塾大学理工学部物理学科談話会, 横浜, 2017 年 6 月.

奥村久士, 「アミロイド線維のシミュレーション——構造サンプリングと非平衡分子動力学——」, 第 11 回革新的量子化学シンポジウム～量子的自然の叡智と美～, 京都, 2017 年 5 月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで調べたアミロイド線維の揺らぎと破壊」, 第 2 回計算分子科学の若手研究会, 金沢, 2017 年 3 月.

奥村久士, 「レプリカ置換法の開発とアミロイド線維への応用」, 分子シミュレーションセミナー「pH 一定の分子シミュレーション技術などの発展とその応用」, 横浜, 2017 年 1 月.

伊藤 暁, 「レプリカ置換法とその応用」, ワークショップ「レア・イベントの計算科学」, 熱海, 2017 年 8 月.

伊藤 暁, “Replica-permutation method: efficient sampling for biomolecules,” 分子集合系化学工学セミナー, 豊中, 2017 年 7 月.

伊藤 暁, 「レプリカ置換法とそのアミロイド β ペプチドへの応用」, 研究会「凝集系の理論化学」, 那覇, 2017 年 4 月.

伊藤 暁, 「pH レプリカ交換法とその生体分子への応用」, 分子シミュレーションセミナー「pH 一定の分子シミュレーション技術などの発展とその応用」, 横浜, 2017 年 1 月.

H. OKUMURA, “Amyloid fibril formation by molecular dynamics simulations,” 2017 NCTS December Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Hsinchu (Taiwan), December 2017.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for aggregation and disaggregation of amyloid- β peptides,” EMN Meeting on Computation and Theory 2017, Dubai (U.A.E.), November 2017.

H. OKUMURA, “Simulational studies of A β amyloid fibrils by equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics method,” 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Pathum Thani (Thailand), August 2017.

H. OKUMURA, “Replica-permutation simulation of biomolecules: Application of the Suwa-Todo Monte Carlo algorithm,” Seminar in Bioinformatics Program and Biochemistry Department, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), August 2017.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations of A β amyloid fibrils in equilibrium and nonequilibrium systems,” 3rd Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2017, Yokohama (Japan), July 2017.

H. OKUMURA, “All-atom molecular dynamics simulations of A β amyloid fibrils,” 2017 NCTS Seminars on Critical Phenomena and Complex Systems, Hsinchu (Taiwan), June 2017.

H. OKUMURA, “All-atom molecular dynamics simulations to reveal dynamical ordering of amyloid fibril,” International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2017, Thessaloniki (Greece), April 2017.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for fluctuation and disruption of amyloid fibril,” 2017 NCTS March Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Hsinchu (Taiwan), March 2017.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for creation and disruption of amyloid fibrils,” International Symposium on Molecular Science—Physical Chemistry/Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry, Yokohama (Japan), March 2017.

H. OKUMURA, “All-atom molecular dynamics simulations of A β amyloid fibrils,” Institute for Protein Research (IPR) Seminar, Osaka (Japan), January 2017.

H. OKUMURA, “Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of A β amyloid fibrils,” 10th International Conference on Computational Physics, Macau (China), January 2017.

S. G. ITOH, “Replica-permutation method to obtain efficient sampling for biomolecules,” The 2017 EMN Meeting on Computation and Theory, Dubai (U.A.E.), November 2017.

S. G. ITOH, “Oligomerization Pathway of Amyloid- β Fragments Studied by the Hamiltonian Replica-Permutation Method,” The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Pathum Thani (Thailand), August 2017.

S. G. ITOH, “Oligomerization of A β (29-42) using Hamiltonian Replica-Permutation MD simulations,” 2017 NCTS March Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Hsinchu (Taiwan), March 2017.

K. ISHIMURA, “Development of Massively Parallel Quantum Chemistry Calculation Program,” 2017 NCTS March Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Hsinchu (Taiwan), March 2017.

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).

山内仁喬, 第 44 回生体分子科学討論会優秀ポスター賞 (2017).

山内仁喬, 第 11 回分子科学討論会優秀ポスター賞 (2017).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会名古屋支部役員 (2017-).

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), オブザーバー (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

ポスト「京」重点課題 5 「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」運営委員 (2016-).

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」, 2017 年 12 月 14 日.

慶應義塾大学理工学部, 「理工学概論」, 2017 年 6 月 14 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ベー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ベー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) これまでにA β ペプチド2本の分子動力学シミュレーションを行い、その二量体構造を調べてきた。今後、より多く(5本程度)のA β を含むシミュレーションを行い、オリゴマー構造とその形成過程を調べる。特に二量体形成の際に見られた β ヘアピン構造形成が分子間 β シート構造形成を促進させるという現象が三量体、四量体、五量体形成においても観察されるか、あるいは別の機構でオリゴマーが形成されるのか解明する。二量体形成の際にはまず β ヘアピン構造を形成することでA β の一部分を伸びた構造に安定させることができるが、三量体形成の際にはすでに分子間 β シート構造が形成されているので必ずしも β ヘアピン構造を形成する必要はないようにも思われる。シミュレーションを行うことで二量体形成と三量体以上のオリゴマー形成のメカニズムの類似点、相違点を明らかにする。この研究により、アルツハイマー病の原因と考えられているA β のオリゴマー構造とその形成過程を解明する。
- 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っている。これまでに高速な量子・古典混合分子動力学法を開発し、金属イオンと結合するアミノ酸残基を特定した。今後さらに詳細な解析を行い、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) A β ペプチド以外のタンパク質のアミロイド線維形成過程についても今後調べていく。 α シヌクレインのアミロイド線維はパーキンソン病の原因として知られている。 α シヌクレインのうちアミロイド線維を形成する核となる部分が最近特定されたので、その部分のアミロイド線維形成過程を分子動力学シミュレーションで解明し、A β ペプチドのアミロイド線維の場合と比較検討を行う。

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) 大規模系のための励起状態計算手法の開発
- b) 有機／有機界面の電荷移動状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機フレキシブルデバイスの光電子物性予測を目的として，大規模分子集合体の励起状態計算手法の開発を行った。有機フレキシブルデバイスは，有機半導体分子からなる乱れた分子集合体である。分子間の軌道間相互作用・状態間相互作用により，電子励起状態が複数の分子に非局在化する場合があるため，一般的な非局所励起を計算できる手法が必要である。我々はフラグメント分子軌道（FMO）法に基づいて，非局所励起状態を計算できる励起状態法を開発した。手法の骨子は，励起状態や電荷がフラグメント毎に局在化した configuration state function（CSF）から全系の励起状態を近似することにある。励起状態ハミルトニアン of 行列要素をフラグメント CSF で計算し対角化することにより，全系の励起状態の近似解が得られる。 π 共役分子の 2 量体や分子結晶でベンチマーク計算を行ったところ，フラグメント分割なしの通常の計算の結果を，数十 meV 以下の精度で再現できることがわかった。さらに，励起子モデルをシームレスに導出できることが特徴であるため，量子ダイナミクス法との接合が容易である。
- b) 有機太陽電池系のペンタセン／C₆₀ の有機／有機界面の電荷移動状態の解析を行った。有機／有機界面で形成される電荷移動状態は，電子アクセプター相の電子波動関数と電子ドナー相の正孔波動関数からなる状態である。電荷移動状態は電荷分離・電荷再結合の中間状態に関与することから，有機光デバイス系のエネルギー変換過程において重要な役割を担う。その重要性にも関わらず，実験で電荷移動状態のエネルギーを決める困難さから，電荷移動状態の本質は解明されていない。本研究では FMO 法と Quantum mechanics/molecular mechanics（QM/MM）法を組み合わせて，界面付近のおよそ 50 分子を量子的に扱い，周囲の分子は外部電荷として取り扱った電子状態系計算を行った。FMO 法に基づいた励起状態法を適用したところ，最低準位の電荷移動状態のエネルギーは実験値とよく一致していることが分かった。さらに電子-正孔距離，電子・正孔波動関数の inverse participation ratio，電子-正孔距離の分散，振動子強度といった物理量を導入することにより，電荷移動状態の解析を行った。ペンタセンの局所励起状態と電荷移動状態との混合が，電子-正孔距離の分散・振動子強度を増大させることがわかり，非局在化した電荷移動状態が光吸収により直接励起されることがわかった。

B-1) 学術論文

T. FUJITA, Y. HAKETA, H. MAEDA and T. YAMAMOTO, "Relating Stacking Structures and Charge Transport in Crystal Polymorphs of the Pyrrole-Based π -Conjugated Molecule," *Org. Electron.* **49**, 53–63 (2017).

T. FUJITA and T. YAMAMOTO, "Assessing the Accuracy of Integral Equation Theories for Nano-Sized Hydrophobic Solutes in Water," *J. Chem. Phys.* **147**, 014110 (12 pages) (2017).

S. MOSTAME, J. HUH, C. KREISBECK, A. J. KERMAN, T. FUJITA, A. EISFELD and A. ASPURU-GUZI, “Analog Quantum Simulators May Outperform Classical Algorithms: Emulation of Complex Open Quantum Systems Using Superconducting Qubits,” *Quantum Inf. Process.* **16**, 44 (16 pages) (2017).

B-4) 招待講演

藤田貴敏, 「有機分子集合体の光物性と励起ダイナミクス」, 第1回量子生命科学研究会, 東京大学, 東京(日本), 2017年4月.

藤田貴敏, 「有機分子集合体の励起ダイナミクス」, 神戸大学先端融合科学シンポジウム「非共有結合系の分子科学：構造と機能」, 神戸大学, 神戸(日本), 2017年7月.

T. FUJITA, “Development of Fragment Molecular Orbital Method for Organic Optoelectronic Materials,” Workshop Development of next-generation quantum materials research platform, University of Tokyo, Tokyo (Japan), December 2017.

C) 研究活動の課題と展望

A-2)(b)の研究課題では、電荷移動状態のエネルギーは再現できたものの、電荷分離状態のエネルギーは上手く再現できなかった。実験値を再現できなかった原因は、電荷分離に伴い周囲の有機分子に引き起こされる電子分極の効果が計算に考慮されていないからである。電子分極の効果を考慮するためには、誘電関数を第一原理的に計算しつつ軌道エネルギーや電子-正孔クーロン力を算出できる手法が必要である。そこで今後はフラグメント分割法に基づいたGW/Bethe-Salpeter方程式法の開発・実装を計画している。局所励起状態・電荷移動状態・電荷分離状態間のエネルギー差を正確に算出できる手法を確立して、電荷分離や電荷再結合の量子ダイナミクスへと展開していきたい。

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) レア・イベントの新規サンプリング手法の開発と生体分子マシンへの応用
- 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) 生体分子マシンが機能する際の典型的な時間スケールはミリ秒以上で、タンパク質等大規模複合体からなる生体分子マシンのそのような（分子スケールで）レアな構造ダイナミクスを従来の手法でシミュレーションするのは現在の計算機性能では困難である。そこで、レア・イベントの遷移ダイナミクスを集中的にサンプリングする手法である **Transition path sampling** を大規模系でも使えるように効率化したアルゴリズムを開発した。それをトランスポーター系に応用して、その動作メカニズムを解明している。
- 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

H. JUNG, K. OKAZAKI and G. HUMMER, “Transition Path Sampling of Rare Events by Shooting from the Top,” *J. Chem. Phys.* **147**, 152716 (10 pages) (2017).

B-4) 招待講演

岡崎圭一, 「生体分子モーター F₁-ATPase における機能ダイナミクスのシミュレーション」, スーパーコンピュータワークショップ 2016, 岡崎市, 2017年2月.

K. OKAZAKI, “Molecular simulation and modeling of functional dynamics in F₀F₁-ATP synthase,” *Frontiers in Computational Biophysics and Biochemistry*, RIKEN AICS, Kobe (Japan), February 2017.

岡崎圭一, 「生体分子モーターにおける機能ダイナミクスのシミュレーション」, 化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス, 那覇市, 2017年4月.

K. OKAZAKI, “Molecular simulation and modeling of functional dynamics in biomolecular motor ATP synthase,” 2017 Summer Symposium of KCS-Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium, Busan (Korea), July 2017.

岡崎圭一, 「F型ATP合成酵素における機能ダイナミクスのモデリングとシミュレーション」, 神戸大学先端融合科学シンポジウム「非共有結合系の分子科学: 構造と機能」, 神戸市, 2017年7月.

岡崎圭一, “Molecular simulation and modeling of functional dynamics in biomolecular motor,” 東京大学物性研究所理論セミナー, 柏市, 2017年8月.

岡崎圭一, 「Transition path sampling における新しい遷移パス生成法による効率化」, レア・イベントの計算科学, 伊豆市, 2017年8月.

岡崎圭一, “Transport mechanism of Na⁺/H⁺ antiporter from transition-path simulations,” 第55回日本生物物理学会年会シンポジウム「いろいろなスケールで働く膜タンパク質の作動原理」, 熊本市, 2017年9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

学会の組織委員等

分子シミュレーションスクール世話人 (2016–2017).

日本生物物理学会分野別専門委員(アロステリズム) (2017).

日本生物物理学会運営委員 (2010–2011).

その他

Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), Innovational Research Incentives Scheme, external reviewer (2017).

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, 「バ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求する研究を進めている。単一の生体分子モーターやトランスポ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。