

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) 凝縮系反応に関する理論研究：酵素反応における構造励起状態と非平衡的高速遷移
- b) 凝縮系反応に関する理論研究：不均一・動的に揺らぐ構造変化・反応の一分子解析
- c) 生体分子系の機能発現に関する理論研究：時計タンパク質 KaiC における概日リズム
- d) 生体分子系の機能発現に関する理論研究：FMO タンパク質における励起エネルギー移動
- e) 熱的物性発現・ガラス転移に関する理論研究：水のガラス転移温度，Kauzmann 温度

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 酵素反応は高い触媒活性と選択性を示す。酵素反応を凝縮系反応の一例として考え，cis-trans 異性化を例に如何に動力学が酵素反応に関わっているのかについて解析を行っている。我々は，遷移状態と始状態と終状態を繋ぐ反応性軌道により反応動力学を解析し，始状態の平衡分布では見出すことのできない構造励起状態を経て非熱平衡かつ高速に反応が進行することを明らかにした。本解析で明らかになった動的特徴は，過冷却液体など稀に起こる変化に見られる構造変化を想起させるものであり，解析を行ったタンパク質に限定されるものではなく，酵素反応の一般的特徴と考えられる。
- b) 化学反応に関する研究として，一分子速度論の観点から凝縮系の構造変化や化学反応における不均一かつ動的な揺らぎについても解析を進めている。とくに，確率過程論に基づき系の動的情報の解析手法を開発するとともに，その手法および超長時間の分子動力学計算のデータに基づき水溶液中の BPTI タンパク質の構造変化動力学の解析を行っている。また，この研究に関連し，ポリセオナミド B (pTB) におけるイオン透過機構の解明に向け，pTB のポテンシャルパラメータを決定し，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，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。近年，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や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などを進めている。
- d) 生体分子系の機能発現の解析として，励起エネルギー移動 (EET) の解析も行っている。光合成系では，吸収された光エネルギーが EET により効率よく活性中心へと伝達される。様々な実験にも関わらず，単純なタンパク質系においてもその高効率 EET の分子機構は明らかになっていない。我々は，高効率かつ高精度で基底・励起状態の動力学計算手法を開発し，Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質を例に EET の解析を行った。その結果，複数の緩和経路上のいくつかの色素分子が異なる物理起源により大きく揺らぐことにより，頑強かつ高速な EET が実現していることが明らかになってきた。

- e) 水を例に熱力学的性質の動的起源について解析を進めている。常温付近で見られる様々な熱力学異常性は融点以下でより顕著となり、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。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・動力学的な系統的な解析を行い、室温状態で支配的な局所的高密度状態が190 K以下で不安定化しスピノダル分解的挙動により、構造・動的転移が起こることを解明した。さらに、低温においても構造変化を引き起こす特定の水素結合欠陥および水の低いガラス転移温度の物理的起源も明らかにした。

B-1) 学術論文

K. SHIRAGA, K. TANAKA, T. ARIKAWA, S. SAITO and Y. OGAWA, “Reconsideration of the Relaxational and Vibrational Line Shapes of Liquid Water Based on Ultrabroadband Dielectric Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26200–2609 (2018). (Selected as 2018 PCCP HOT Articles)

S. SAITO, B. BAGCHI and I. OHMINE, “Crucial Role of Fragmented and Isolated Defects in Persistent Relaxation of Deeply Supercooled Water,” *J. Chem. Phys.* **149**, 124504 (8 pages) (2018).

M. OKUDA, M. HIGASHI, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Theoretical Investigation on Vibrational Frequency Fluctuations of SCN-Derivatized Vibrational Probe Molecule in Water,” *Chem. Phys.* **512**, 82–87 (2018).

M. KALATHINGAL, T. SUMIKAMA, T. MORI, S. OIKI and S. SAITO, “Structure and Dynamics of Solvent Molecules inside Polytheonamide B Channel in Different Environments: A Molecular Dynamics Study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3334–3348 (2018).

P. PONGPRAYOON and T. MORI, “Critical Role of Dimer Formation in Monosaccharide Binding to Human Serum Albumin,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3249–3257 (2018).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Supercooled water: Structure, dynamics, thermodynamics, and glass transition,” Symposium on Spectroscopic and computational studies of complex chemical systems at different time and length scales, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur (India), December 2018.

S. SAITO, “Supercooled water: Structure, dynamics, thermodynamics, and glass transition,” Conference on Local Structure and Dynamics of Hydrogen Bonds in Water: Supercooled Water and Binary Mixture, Indian Institute of Science, Bangalore (India), December 2018.

T. MORI, “Hierarchy and heterogeneity in protein folding and enzyme catalysis,” 2nd workshop on Advances in Theory and Computation of Complex Systems—Biological Systems, Nanjing (China), December 2018.

S. SAITO, “Excitation energy transfer in photosynthetic protein FMO,” Japan-Indo Seminar on Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications in Chemistry and Biology, Kobe University, Kobe (Japan), October–November 2018.

S. SAITO, “Supercooled water: Structure, dynamics, and glass transition,” Energy Landscape 2018, Kalamata (Greece), September 2018.

S. SAITO, “Supercooled water: Structure and dynamics,” 1st UJN-SKKU-IMS Symposium on Chemistry and Materials, University of Jinan, Jinan (China), August 2018.

S. SAITO, “Supercooled water: Structure, dynamics, and Kauzmann temperature,” 7th JCS Symposium, Czech Academy of Sciences, Prague (Czech), May 2018.

S. KODA and S. SAITO, “Circadian rhythm of Kai system: A reaction model considering reactions and conformational changes,” BK21plus Symposium, Chungbuk National University, Cheongju (Korea), May 2018.

甲田信一, 齊藤真司, 「時計タンパク質 KaiABC に関する反応モデル構築および素過程の協奏関係の理論的推定」, 第 77 回尾張コンプレックスセミナー, 名古屋, 2018 年 2 月.

B-6) 受賞, 表彰

森 俊文, 分子科学会奨励賞 (2018).

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–).

分子科学会幹事 (2018–).

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).

4th China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2019).

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).

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).

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–).

東京大学物性研究所計算物質科学研究センター運営委員会委員 (2016–).

その他

National Research Foundation of Korea 審査員 (2015–2017).

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

National Academy of Sciences in India 評価員 (2018).

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」, 2018年12月11日–12日.

B-10) 競争的資金

二国間交流事業日印共同研究, 「水の局所構造と水素結合ダイナミクス: 過冷却水と二成分液体」, 斉藤真司 (2018年度–2019年度).

科研費若手研究(B), 「時計タンパク質における時空間階層運動の協奏が創る機能発現機構の理論的解明」, 甲田信一 (2018年度–2020年度).

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」, 斉藤真司 (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」, 斉藤真司 (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」, 斉藤真司 (2011年度).

二国間交流事業日印共同研究, 「水および水溶液の構造とダイナミクス: 理論と実験」, 斉藤真司 (2010年度–2011年度).

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

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

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。揺らぎや緩和過程に関するこれらの理論研究を踏まえ、幅広い時空間スケールをもつ凝縮系の複雑な揺らぎの中から、如何に生体分子系や(過冷却)液体等における化学反応や機能・熱力学的性質が生み出されるかについて研究を進めている。今後も、分子シミュレーションや確率過程論を利用し、生体分子系における化学反応の描像の獲得、生体分子系の構造変化やイオンチャネルを例に一分子反応論の観点から凝縮系における反応の理解に向けた研究を推進する。また、生体分子の機能に関する解析として、時計タンパク質 KaiC の概日リズムの発現に関する原子・分子の微視的レベルから数理モデルを用いた巨視的レベルでの研究を継続して進める。さらに、我々が独自に開発してきた方法論により生体分子系の励起エネルギーおよびその揺らぎの解析が可能となり、FMO タンパク質における高効率な励起エネルギー移動の機構が解明されつつある。今後、この研究を完成させるとともに、より複雑な系における励起エネルギー移動への展開を図る。以上の研究に加え、水の特異的物性発現の起源やガラス転移に関する研究も進めている。最近我々が開発した量子力学に基づく比熱やエントロピーの複素感受率の理論解析手法により、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かが明らかになってきた。この研究を完成させるとともに、さらに最近我々が報告した結果の展開として、欠陥の運動の観点から、過冷却液体やアモルファスの構造変化動力学の理論的解明を進める。

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を持たれている一方で，理論的な取り扱い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，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

J. WEN, T. UTO, J. CHALUPSKÝ, D. L. CASHER, G. RAABE, J. FLEISCHHAUER, T. YANAI, H. TSUJI, K. KOMATSU and J. MICHL, “Magnetic Circular Dichroism of an Unaromatic Planar [8]Annulene,” *J. Phys. Org. Chem.* **31**(8), e3854 (16 pages) (2018). DOI: 10.1002/poc.3854

R. D. REYNOLDS, T. YANAI and T. SHIOZAKI, “Large-Scale Relativistic Complete Active Space Self-Consistent Field with Robust Convergence,” *J. Chem. Phys.* **149**, 014106 (8 pages) (2018).

R. Y. SHIMIZU, T. YANAI, Y. KURASHIGE and D. YOKOGAWA, “Electronically Excited Solute Described by RISM Approach Coupled with Multireference Perturbation Theory: Vertical Excitation Energies of Bioimaging Probes,” *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5673–5679 (2018).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “DMRG-Based Multistate Multireference Perturbation Theory,” ICQC 2018 Satellite Meeting “Theoretical Studies of Magnetic Systems: Methodological Developments and Applications,” Toulouse (France), June 2018.

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).

柳井 毅, 第15回日本学術振興会賞 (2018).

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。

*) 2018年4月1日名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所教授

飯 田 健 二 (助教) (2013 年 12 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：量子力学，電気化学，統計力学

A-2) 研究課題：

a) ヘテロ界面電子系で発現する光電子機能の理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 異種物質が接する事で構成されるヘテロ界面系は，トランジスタやダイオード等の開発に関連してこれまで広く研究が行われてきた。近年では，遷移金属ダイカルコゲナイド等の二次元層状物質を用いて光電子デバイスの開発が盛んに進められており，その機能を設計・制御するために原子レベルの知見が求められている。そこで我々は，第一原理計算プログラム SALMON を用いて，MoS₂-Graphene ヘテロ構造の光誘起電子ダイナミクスを計算した。それにより，光励起に伴い Graphene から MoS₂ へ電子が移動するという実験事実と対応する結果が得られた。そこでこの電子移動の機構を解析したところ，原子レベルの厚みを持つ界面系に特有のものであることが明らかになった。

B-1) 学術論文

M. NODA, S. A. SATO, Y. HIROKAWA, M. UEMOTO, T. TAKEUCHI, S. YAMADA, A. YAMADA, Y. SHINOHARA, M. YAMAGUCHI, K. IIDA, I. FLOSS, T. OTOBE, K.-M. LEE, K. ISHIMURA, T. BOKU, G. F. BERTSCH, K. NOBUSADA and K. YABANA, “SALMON: Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience,” *Comput. Phys. Commun.* **235**, 356–365 (2018).

K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA, “Photoinduced Electron Transfer at the Interface between Heterogeneous Two-Dimensional Layered Materials,” *J. Phys. Chem. C* **122**, 21651–22658 (2018).

B-4) 招待講演

K. IIDA, “Control of Photoinduced Electron Transfer in MoS₂-Graphene Heterostructure by Applied Bias Voltage,” International Workshop on Nanoscale electron-phonon interactions via energy dissipation and fluctuation, Tokyo (Japan), July 2018.

K. IIDA, “Photoinduced Electron Dynamics of Heterointerface Systems Simulated by Massively Parallel Calculations,” International Symposium on Ab Initio Electron Dynamics Simulations, Tsukuba (Japan), November 2018.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「可視プラズモニクスの新展開：第2世代材料の学理構築」, 飯田健二(研究分担者) (2018年–2021年).

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) 量子散逸系の動力学理論に基づく凝縮相分子系における動的過程の理論研究
- b) 光・量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヘリカル構造を持つ分子系はスピン状態に依存した電荷輸送を示すことが報告されており、カイラル誘起スピン選択（CISS）効果として注目を集めている。しかし、スピン選択性の起源および詳細なスピン輸送機構に関して理解が不十分なままである。特に、分子系に付随するどのような要素がスピン選択性に影響を与えるかを明らかにすることは、今後の分子スピントロニクス発展のために不可欠である。本研究課題では、量子コヒーレント伝導および分子性環境由来の古典ホッピング伝導の両過程の統一的取扱いを行うことで、CISS 効果の機構の理解を目的とした理論研究を推し進めている。特に実験で観測されているスピン分極の分子長及び温度依存性と整合性を持つよう理論解析を進めている。

緑色植物の光化学系 II（PSII）反応中心は紅色細菌の反応中心と類似の色素配置を持つが、PSII 反応中心の初期電荷分離過程は比較的良好に理解されている紅色細菌のそれとは大きく異なることがこの 20 年で明らかになってきた。本研究課題では、初期電荷分離過程における色素分子の分子内振動とタンパク質環境の影響およびそれらの競合に着目し、PSII の電荷分離の様態とそれに関与する色素分子の構造の関係性について量子動力学理論と量子化学計算を組み合わせることにより解析した。重要な成果の一つとして、全ての振動モードの寄与を考慮した場合には PSII の電荷分離速度に対するエネルギーギャップ依存性や温度依存性が見られなくなることを明らかにした。これは、PSII の電荷分離過程がタンパク質環境や外界変動に対して持つ頑健性を示唆している。

- b) 天然光合成では太陽光フォトンを吸収することで種々の動的過程が引き起こされるが、光子統計など太陽光の性質は実験で用いられるレーザー光のそれとは大きく異なる。本研究課題では、太陽光を模倣する擬サーマル光源として「時間-周波数量子もつれ光子対」を用いた新規分光計測法について研究を進めている。時間-周波数量子もつれ光子対は自発的パラメトリック下方変換（SPDC）で生成されるが、光子対の一方を観測しない場合、他方の光子状態は熱放射と類似の量子状態・光子統計を示す。現在、光合成色素タンパク質複合体が吸収する可視光の周波数領域で、SPDC による周波数量子もつれ光子対が太陽光すなわち温度 6000 K の黒体放射の性質、また、物質との相互作用をどの程度まで模倣できるのかを量子光学および量子動力学の理論に基づいて解析を進めている。

冷却原子系の分野を中心に注目を集める Floquet Engineering 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未開の物理を探索するための舞台を与える。本年度は、複数サイトから成る分子ネットワークにおける量子ダイナミクスではサイト間相互作用に伴う位相つまり Peierls 位相が重要な制御パラメータとなり得ることに着目し、Floquet Engineering を用いて Peierls 位相を制御し得ることを示した。さらに、分子ループ構造における電荷輸送を取り上げ、ループが持つべき Chiral 対称性が自発的に破られること、その帰結として外部電圧なしで流れる電流の誘起され得ることを示した。

B-1) 学術論文

Y. FUJIIHASHI, M. HIGASHI and A. ISHIZAKI, “Intramolecular Vibrations Complement the Robustness of Primary Charge Separation in a Dimer Model of the Photosystem II Reaction Center,” *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4921–4929 (2018).

A. KATO and A. ISHIZAKI, “Non-Markovian Quantum-Classical Ratchet for Ultrafast Long-Range Electron–Hole Separation in Condensed Phases,” *Phys. Rev. Lett.* **121**, 026001 (5 pages) (2018).

N. T. PHUC and A. ISHIZAKI, “Control of Excitation Energy Transfer in Condensed Phase Molecular Systems by Floquet Engineering,” *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1243–1248 (2018).

B-4) 招待講演

A. ISHIZAKI, “Photophysical quantum dynamics of light harvesting processes in photosynthetic and photovoltaic systems,” 10th Asian Photochemistry Conference, Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan), December 2018.

石崎章仁, 「量子散逸系として見る光合成光捕集におけるダイナミクス」, 応用物理学会量子エレクトロニクス研究会, 上智大学軽井沢セミナーハウス, 長野県北佐久郡, 2018年12月.

石崎章仁, 「HFSP2017 若手研究者グラント」, HFSP 説明会, 熊本大学, 熊本県熊本市, 2018年10月.

石崎章仁, 「Intramolecular vibrations complement robustness of the primary charge separation in Photosystem II reaction center」, 第56回日本生物物理学学会年会, 岡山大学, 岡山県岡山市, 2018年9月.

石崎章仁, 「量子散逸系としてみる光捕集系: PSII 反応中心における初期電荷分離, 有機太陽電池における電荷再結合」, 2018年光化学討論会, 関西学院大学, 兵庫県西宮市, 2018年9月.

A. ISHIZAKI, “Molecular encryption and processing of information,” 第14回日独先端科学シンポジウム, 京都ブライトンホテル, 京都府京都市, 2018年9月.

石崎章仁, 「量子散逸系としてみる光捕集系におけるエネルギー移動・電荷分離反応」, 第58回生物物理若手の会夏の学校, 岐阜県岐阜市, 2018年8月.

A. ISHIZAKI, “Effects of dephasing upon quantum dynamical phenomena in condensed phase molecular processes,” Workshop on quantum effects in biological systems, Vilnius (Lithuania), July 2018.

石崎章仁, 「量子開放系として見る光合成光捕集系: ダイナミクスと光学応答」, 量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所セミナー, 高崎量子応用研究所, 茨城県那珂郡東海村, 2018年3月.

石崎章仁, 「量子開放系として見る光合成光捕集系: ダイナミクスと光学応答」, 一般社団法人レーザー学会学術講演会第38回年次大会, 京都市勧業館みやこメッセ, 京都府左京区, 2018年1月.

石崎章仁, 「量子散逸系としてみる光捕集系におけるエネルギー移動・電荷分離」, 「革新的光物質変換」第1回公開シンポジウム, 東京工業大学, 東京都目黒区, 2018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 (2017–2018).

日本化学会東海支部常任幹事 (2017–2018).

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

東京理科大学理学部第二部, 「生命を支える光—光合成の物理と化学—」, 2018 年 9 月 29 日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「理論化学(後半, 統計力学)」, 2018 年 7 月 5 日–6 日.

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, M. Johnson and A. Ishizaki (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的理論的解析」, 石崎章仁 (2006 年–2008 年).

C) 研究活動の課題と展望

生体及び有機物質系における励起子及び電荷移動などの動力学過程は、周囲の溶媒、タンパク質、分子の核運動等の影響を受けることによって多様かつ頑健な機能を生み出しており、その全容を明晰に理解することは物理学の最も魅力的な問題の一つである。このような複雑な相互作用により生ずる非自明な機能を理解するためには、各動力学過程における様々な要素の適切な理論的取り扱いが必要である。我々は、量子散逸系のダイナミクス理論を用い、または新たに発展させ、複雑な分子系における物理現象の本質的かつ簡明な理解を得ることを目指している。また同時に、最新の量子科学技術を適用することで、従来技術と比較してより詳細な分子系の情報を得ることが可能な手法の開発に向けて研究を続けている。

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，理論化学，理論触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 多発色団系・集積系の励起子分解解析法の開発と応用
- b) 励起子相互作用に基づく近赤外光バイオプローブの理論解析
- c) 電子共鳴状態の理論開発と凝縮系への展開
- d) 不均一系触媒の理論解析：高効率アミド化反応の解明
- e) 多孔性結晶の空間特性を利用した光反応の変換機構の理論解明
- f) 4成分連結反応とクロスカップリング反応が競合する複雑系錯体触媒の理論解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 非対称分子系・集合系に特徴的な光学物性に円二色性（CD）や円偏光発光（CPL）がある。CD は蛋白質や生体分子等の立体構造の決定に利用され，CPL は生体プローブや次世代光学デバイスでの応用が期待される。多発色団系分子やその集積体は，高い発光量子収率を期待でき，有望な候補群である。しかし，CD や CPL の発現機構を解明することは容易ではなく，有用な解析法・設計法が期待される。本年度，励起子相互作用に基づいて CD と CPL の構造および物理的起源を分解・解析する方法を開発した。本方法は，多数の色素群から構成される分子系・集積系の CD および CPL の分割解析が可能であり，分子設計に有用な手法である。この方法を最近合成されたスルースペース共役オリゴマーに適用した。隣接する色素間の電気遷移双極子能率の相互作用が支配的であるが，電気・磁気遷移双極子能率の相互作用も無視できないことを明らかにした。さらに分子集合系の空間制御によって強い CPL を実現するための設計指針を提示した。
- b) 核酸の蛍光イメージングは，細胞の機能解析などに広く活用されている。最近，近赤外領域で発光し，細胞内の複数の RNA を同時計測可能な ECHO プローブが開発された。ECHO プローブは，励起子相互作用に起因する発光制御の原理に基づいて設計され，標的 DNA および RNA への配位により強い発光を示す。この機能は蛍光色素二量体が形成する H 会合体に起因することが示唆されたが，その機構や定量性は明確でなかった。本研究では，ECHO プローブの蛍光色素の基礎的光物性を理論計算を用いて調査した。複数の H 会合体の局所安定構造を求めて光吸収・発光を検討し，強い蛍光発光は単量体に起因し，発光の抑制が H 会合体形成に基づくという機構を明確に示した。蛍光色素間のストークスシフトは理論計算で定量的に解析することに成功し，H 会合体形成によるダビドフ分裂は若干過大評価された。
- c) 共鳴状態は準安定状態であり，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することができる。CAP 法では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エネルギーと寿命を求める。我々は，電子共鳴状態の計算法として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発し，様々な形状の分子に適用できるボロノイ・ポテンシャルを開発した。本年度は，分子クラスターの共鳴状態における分子間相互作用の効果を検討した。とくにメタン，エタン，水分子とエチレンの共鳴状態との相互作用について詳細に検討した。ここで得られた知見に基づいて，

本理論の分子集合系や凝縮系への展開を開始した。

- d) アミド化合物は医薬品に広く利用されており、その効率的合成法の開発は極めて重要な課題である。カルボン酸やエステルとアミンからアミド縮合を行う触媒反応は、原子効率の高いアミド（環状イミド）合成法であるが、幅広い基質に対して有効かつ剛健な固体触媒は極めて少ない。最近、ニオブ表面（ Nb_2O_5 ）が本反応に高い活性を示し、反応基質について高い一般性を持つことが実験的に見出された。本研究では、カルボン酸とアミンからアミド化合物を合成する反応について、周期的 DFT 法を用いてアルミナ・チタニア・ニオブ表面における触媒活性を解析した。その結果、触媒活性は伝導バンドの d- バンド中心や基質と活性点の軌道混成と相関しており、これらの要因によって、ニオブ表面が特に触媒活性が高いことを見出した。さらにニオブ表面が水やアミンに対して強い耐性を持つことを理論的に明らかにした。
- e) これまで多孔性結晶の空間特性を用いて反応を制御した例は極めて少ない。最近、細孔表面に十種類の認識サイトを有する多孔性結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF) が開発され、この MMF 中で光照射によって反応基質の [2+2] 環化付加反応は起きず、空間特異的にオレフィン移動反応が進行することが見出された。本研究では、実験計測法とともに、この選択的光反応のメカニズムを理論計算によって検討した。光照射による Pd 活性種の生成機構および反応機構・反応経路について、実験結果と Pd-MMF モデル系の理論計算に基づいて解明した。また MMF 中で反応基質が適切に Pd 活性種に配位することを QM/QM(ONIOM) 計算によって実証し、MMF の空間制御と光遮蔽効果によって [2+2] 環化付加が阻害されることを示した。
- f) 安価な炭素資源を複数連結して付加価値の高い有機分子を効率よく作る方法は、現代社会を支える技術である。ニッケルやパラジウムを触媒に用いたブタジエンの二量化反応は C8 化合物の工業的生産手法として重要であるが、これまでの触媒では導入できる官能基に制限があった。本研究では、ブタジエン二量体に様々な炭素骨格を導入する手法を開発し、その触媒作用の詳細、特に強固な炭素-フッ素結合の切断過程を理論的に解明した。本課題で研究した触媒系は目的の 4 成分連結反応とクロスカップリング型の反応が競合し、選択性が微細なエネルギーで制御される。理論計算により競合する 4 成分連結反応およびクロスカップリング反応の複雑な触媒反応のメカニズムの全容を明らかにした。特に本触媒系は、柔軟な構造を持ち、多数の局所安定構造が存在するため高度な理論解析が必要となる。反応サイクルのみならず、置換基効果や速度論に関する実験結果を極めて良く説明することに成功した。また溶媒の配位が反応障壁を安定化し、従来切断が困難と考えられてきた強固な炭素-フッ素結合切断反応の鍵となることを明確に示した。イオン同士の位置が定まらないため、モデル構築が困難であったアニオンとカチオンが協働的に作用する反応系を適切に表現する理論計算モデルを提案した。

B-1) 学術論文

H. YONEZAWA, S. TASHIRO, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, R. SHIMADA, T. OZAWA and M. SHIONOYA, “Preferential Photoreaction in a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Pd^{II} -Mediated Olefin Migration over [2+2] Cycloaddition,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16610–16614 (2018).

Y. MAEDA, Y. KONNO, M. YAMADA, P. ZHAO, X. ZHAO, M. EHARA and S. NAGASE, “Control of Near Infrared Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Dendrons,” *Nanoscale* **20**, 23012–23017 (2018).

P. HIRUNSI, T. TOYAO, S. M. A. H. SIDDIKI, K. SHIMIZU and M. EHARA, “Origin of Nb_2O_5 Lewis Acid Catalysis for Activation of Carboxylic Acids in the Presence of Hard Base,” *ChemPhysChem* **19**, 2848–2857 (2018). (Front Cover, p. 2804, Cover Profile p. 2809)

- R. FUKUDA, S. SAKAI, N. TAKAGI, M. MATSUI, M. EHARA, S. SAKAKI, S. HOSOKAWA and T. TANAKA**, “Mechanisms of NO–CO Reaction over Highly Dispersed Cuprous Oxide on γ -Alumina Catalyst Using Metal-Support Interfacial Site in the Presence of Oxygen: Similarity to and Difference from Biological Systems,” *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3833–3845 (2018).
- T. IWASAKI, X. MIN, A. FUKUOKA, L. ZHU, R. QIU, T. YANG, M. EHARA, A. SUDALAI and N. KAMBE**, “Ni-Catalyzed Dimerization and Hydroperfluoroarylation of 1,3-Dienes,” *J. Org. Chem.* **83**, 9267–9277 (2018). [Highlighted in *Synfacts* **14**(9), 968 (2018)]
- A. JUNKAEW, S. NAMUANGRUK, P. MAITARAD and M. EHARA**, “Silicon-Coordinated Nitrogen-Doped Graphene as a Promising Metal-Free Catalyst for N₂O Reduction by CO: A Theoretical Study,” *RSC Adv.* **8**, 22322–22330 (2018).
- S. KINOSHITA, Y. MIYAZAKI, M. SHIMADA, Y. ONITSUKA, H. KOHGUCHI, Y. INOKUCHI, N. AKAI, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, K. YAMAZAKI, Y. HARABUCHI, S. MAEDA, T. TAKETSUGU and T. EBATA**, “Different Photoisomerization Routes Found in the Structural Isomers of Hydroxy Methylcinnamate,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 17583–17598 (2018).
- K. TAKAGI, Y. YAMADA, R. FUKUDA, M. EHARA and D. TAKEUCHI**, “ESIPT Emission Behavior of Methoxy-Substituted 2-Hydroxyphenylbenzimidazole Isomers,” *New J. Chem.* **42**, 5923–5928 (2018).
- T. SOMMERFELD, J. B. MELUGIN and M. EHARA**, “Temporary Anion States of Ethene Interacting with Single Molecules of Methane, Ethane, and Water,” *J. Phys. Chem. A* **122**, 2580–2586 (2018).
- P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA**, “Theoretical Insights into Monometallofullerene Th@C₇₆: Strong Covalent Interaction between Thorium and Carbon Cage,” *Inorg. Chem.* **57**, 2961–2964 (2018).
- T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, S. JURINOVICH, L. CUPELLINI and B. MENNUCCI**, “Frenkel-Exciton Decomposition Analysis of Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence for Multichromophoric Systems,” *J. Comput. Chem.* **39**, 931–935 (2018).
- T. IWASAKI, A. FUKUOKA, W. YOKOYAMA, X. MIN, I. HISAKI, T. YANG, M. EHARA, H. KUNIYASU and N. KAMBE**, “Nickel-Catalyzed Coupling Reaction of Alkyl Halides with Aryl Grignard Reagents in the Presence of 1,3-Butadiene: Mechanistic Studies of Four-Component Coupling and Competing Cross-Coupling Reactions,” *Chem. Sci.* **9**, 2195–2211 (2018). [Highlighted in *Synfacts* **14**(3), 303 (2018)]

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「クラスター触媒の理論研究: 合金効果と担体効果」, 「ナノ粒子・クラスター触媒の最前線」, 触媒 (*Catalysts and Catalysis*) **60**(3), pp. 158–164 (2018).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- M. EHARA**, “Element Strategy for Catalysts and Batteries,” SOKENDAI Asian Winter School, “Challenges for New Frontiers in Molecular Science: From Basics to Advanced Researches,” Okazaki (Japan), December 2018.
- M. EHARA**, “Theoretical Approaches to Asymmetry: Photoreaction in MMF and Spectroscopy,” The 2nd International Symposium on Coordination Asymmetry, Tokyo (Japan), November 2018.
- M. EHARA**, “Photophysical Properties of Functional Molecules Studied by Correlated Wavefunction Theory,” Japan-India Mini Workshop, Kobe (Japan), November 2018.

M. EHARA, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” Pre-Conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo (Japan), August 2018.*

M. EHARA, “Theoretical Molecular Spectroscopy using SAC-CI: Collaboration with ATR-FUV Spectroscopy,” International Conference on Advanced Molecular Spectroscopy, Nishinomiya, Hyogo (Japan), July 2018.*

江原正博,「光機能分子の励起状態に関する理論的研究」, 第3回キララルミネッセンスセミナー, 北海道, 札幌, 2018年8月.

江原正博,「担持クラスター触媒の理論・計算化学」, 第56回触媒研究懇談会, 和歌山, 2018年7月.

江原正博,「複雑系の理論・計算化学: 光機能分子への応用」, 近畿大学第14回光化学セミナー, 大阪, 2018年7月.

江原正博,「金属微粒子触媒の理論化学」, 第41回グリーンセミナー, 京都, 2018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).

江原正博, 特別研究員等審査会専門委員及び国際事業委員会書面審査員表彰 (2018).

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) (2017–2018).

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–).

触媒学会コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–).

理論化学研究会世話人会委員 (2018–).

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).

第 21 回理論化学討論会実行委員 (2018).

第 13 回分子科学討論会実行委員 (2018–2019).

Pacificchem 2020: Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018–2020).

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 (2016–2017).

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).

日本学術振興会外国人特別研究員(一般)書面審査員 (2017–2018).

科学技術振興機構(JST)専門評価委員 (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 “Next Generation Li and Na Rechargeable Batteries,” Guest Editor (2017–2018).

Journal of Computational Chemistry Japan, Special Issue of “Element Strategy for Catalysts and Batteries: Approach from Theoretical and Computational Chemistry,” Guest Editor (2018–2019).

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 (2012–2021).

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 (2016–2018).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011–2018).

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 (2015–2018).

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).

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 (2016–2018).

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 (2016–2018).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究院大学院大学物理科学研究科,「理論化学」,2018年7月3日-6日.

大阪大学大学院工学研究科,非常勤講師,2008年-2018年,集中講義「計算機化学」,2018年4月25日-26日.

京都大学大学院工学研究科,「量子化学II」,2018年4月-7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,拠点教授,2012年9月-.

北海道大学触媒研究所,招へい教員,2018年4月-2019年3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).

科学技術振興機構先導的物質変換領域(ACT-C),「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」,江原正博(共同研究者)(2012年-2017年).

科研費特別推進研究,「d-電子複合系の理論化学：新しい高精度大規模計算法による微視的理解と予測」,江原正博(研究分担者)(2010年-2014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(AICE),「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。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、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。触媒・電池元素戦略プロジェクトにおいて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) 親水性／疎水性界面におけるアミロイド β フラグメントの凝集シミュレーション
- b) 親水性／疎水性界面における全長アミロイド β の β ヘアピン構造の形成過程の解明
- c) 抗原依存蛍光反応の分子動力学シミュレーション
- d) レプリカ部分置換法の開発
- e) 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) アルツハイマー病はアミロイド β ($A\beta$) ペプチドが球状に凝集してできたオリゴマーあるいは線維状に凝集してできたアミロイド線維が原因で引き起こされると言われている。 $A\beta$ ペプチドは細胞膜表面のように親水性／疎水性界面で凝集が促進される。そこで $A\beta$ ペプチドの一部である $A\beta(16-22)$ を親水性／疎水性界面で凝集させる分子動力学シミュレーションを行った。その結果，分子間 β シート構造の比較的少ないオリゴマーは界面に沿って存在するのに対し，多くの分子間 β シート構造を持つオリゴマーは界面から水中に突き出るように存在していることが分かった。これは分子間 β シート構造を多くすると親水性残基が縁を覆うためであることを解明した。この現象はアミロイド線維の形成初期過程において親水性／疎水性界面からオリゴマーが芽のように伸びてくる現象（budding）に似ており，分子間 β シート構造形成による親水性残基の配置により解釈できることを発見した。
- b) 親水性／疎水性界面に全長の $A\beta$ ペプチドを配置した分子動力学シミュレーションも行った。昨年度までに親水性／疎水性界面では $\beta 1$ 領域と $\beta 2$ 領域に相当する部分で β ヘアピン構造を形成することが多く，これが $A\beta$ の凝集を促進させていることを明らかにしてきた。今年度は引き続き解析を行い，この β ヘアピン構造が形成される過程を明らかにした。まず $\beta 1$ および $\beta 2$ 領域でヘリックス構造が形成され，これらのヘリックス構造が界面上を移動して接近した。その後 $\beta 1$ 領域のヘリックス構造が破壊され，伸長した $\beta 1$ 領域と $\beta 2$ 領域の間に β ブリッジが形成された。さらに各アミノ酸残基の界面からの距離および α ヘリックス形成率が NMR 実験の結果と一致することも見出した。
- c) N 末端領域に蛍光標識された抗体は抗原に依存した蛍光を発することが報告されている。非天然アミノ酸導入技術を用いて N 末端領域に蛍光標識アミノ酸を導入した抗体 scFv は，抗原が存在しない場合には弱い蛍光を示し，抗原が結合すると蛍光を増大させる。この現象の機構はこれまで次のように説明されていた。抗原が存在しない場合には V_H ドメインと V_L ドメインの界面で部分的に露出した Trp 残基が蛍光基に結合し消光する。一方，抗原が存在すると Trp 残基が V_H ドメインと V_L ドメインの界面に埋まり，消光が解除される。この機構を検証するためにメタダイナミクス分子動力学シミュレーションを行った。まず，抗体が存在する時だけ V_H ドメインと V_L ドメインが互いに結合することを示した。さらにこの蛍光基は Trp 残基と最も安定に結合することも明らかにした。これらのシミュレーション結果はこれまでに提案されてきた抗体依存蛍光反応の機構を支持するものであることが分かった。
- d) これまでに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開発してきた。これまでのレプリカ置換法では，パラメータの遷移確率を計算する際にレプリカ数の階乗個の置換候補を考える必要があり，使用するレプリカの数が多くなると置換のための計算コストが高くなっていた。そこでサブグループを導

入して一度に置換するレプリカの数制限することで計算コストを削減していたが、サブグループの導入はパラメータの遷移確率を低下させるなどの問題点が残っていた。そこで今年度は、隣の温度への遷移だけを許す新たなレプリカ置換法を考案し、レプリカ部分置換法と名付けた。本手法を用いることで、遷移確率を犠牲にすることなく置換の際に考えるべき候補の数を大幅に減少させることができた。また、サブグループを導入しないので多くのレプリカを含むシミュレーションの場合でも、パラメータの遷移確率の低下を招くことなく効率の良いシミュレーションを実現できた。

- e) 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、昨年度までに水分子の計算についてはハイブリッド並列化が完成していた。今年度はタンパク質など全ての原子についてもハイブリッド並列化を行い、並列化率 99.91% という非常に高い並列化計算性能を達成した。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

Y. TACHI, Y. OKAMOTO and H. OKUMURA, “Conformational Properties of an Artificial GM1 Glycan Cluster Based on a Metal-Ligand Complex,” *J. Chem. Phys.* **149**, 135101 (8 pages) (2018).

Y. MORI, H. OKUMURA T. WATANABE and T. HOHSAKA, “Antigen-Dependent Fluorescence Response of Anti-c-Myc Quenchbody Studied by Molecular Dynamics Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **698**, 223–226 (2018).

H. NISHIZAWA and H. OKUMURA, “Classical Molecular Dynamics Simulation to Understand Role of a Zinc Ion for Aggregation of Amyloid- β Peptides,” *J. Comput. Chem., Jpn.* **17**, 76–79 (2018).

J. LU, K. ISHIMURA and S. SAKAKI, “Theoretical Insight into Core-Shell Preference for Bimetallic Pt-M (M = Ru, Rh, Os, and Ir) Cluster and Its Electronic Structure,” *J. Phys. Chem. C* **122**, 9081–9090 (2018).

S. FURUKAWA, M. FUJITA, Y. KANATOMI, M. MINOURA, M. HATANAKA, K. MOROKUMA, K. ISHIMURA and M. SAITO, “Double Aromaticity Arising from σ - and π -Rings,” *Commun. Chem.* **1**, 60 (7 pages) (2018).

M. NODA, S. A. SATO, Y. HIROKAWA, M. UEMOTO, T. TAKEUCHI, S. YAMADA, A. YAMADA, Y. SHINOHARA, M. YAMAGUCHI, K. IIDA, I. FLOSS, T. OTOBE, K.-M. LEE, K. ISHIMURA, T. BOKU, G. F. BERTSCH, K. NOBUSADA and K. YABANA, “SALMON: Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience,” *Comput. Phys. Commun.* **235**, 356–365 (2018).

B-3) 総説、著書

H. OKUMURA, M. HIGASHI, Y. YOSHIDA, H. SATO and R. AKIYAMA, “Theoretical Approaches for Dynamical Ordering of Biomolecular Systems,” *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1862**, 212–228 (2018).

B-4) 招待講演

奥村久士, 「レプリカ置換分子動力学法の開発とアミロイド β ペプチドへの応用」, 学習院大学計算機センター特別研究プロジェクト「結晶成長の数値」第13回研究会「結晶成長とモンテカルロシミュレーション」, 東京, 2018年12月.

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凝集体の構造変化」, 第1回ExCELLSシンポジウム, 愛知, 岡崎, 2018年10月.

奥村久士,「アミロイド線維を形成するタンパク質の分子動力学シミュレーション」,化学研究会セミナー,福井,2018年9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,2018年9月.

奥村久士,「生体分子動力学シミュレーションの基礎」,第58回生物物理若手の会夏の学校,岐阜,2018年8月.

奥村久士,「アミロイドペプチドの凝集の分子動力学シミュレーション」,東京大学物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会,千葉,2018年4月.

奥村久士,「アミロイド線維の生体分子動力学シミュレーション」,企業研究会第31期CAMM フォーラム本例会,東京,2018年1月.

伊藤 暁,「A β 全長の分子動力学シミュレーション」,研究会「凝集系の理論化学」,那覇,2018年3月.

伊藤 暁,「アミロイド β ペプチドの全原子分子動力学シミュレーション」,第1回松山道後・分子論セミナー,松山,2018年12月.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations of aggregates of amyloid- β peptides,” Institute of Biological Chemistry Seminar, Taipei (Taiwan), November 2018.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics study of amyloid- β aggregates,” Seminar at Department of Chemistry, Tamkang University, New Taipei City (Taiwan), November 2018.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics study of amyloid- β aggregates,” 14th Rencontres du Vietnam Computational Biophysics at the Molecular and Meso Scales, Quy Nhon (Vietnam), October 2018.

H. OKUMURA, “Simulational studies of A β amyloid fibrils by molecular dynamics method,” 22nd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Bangkok (Thailand), August 2018.

H. OKUMURA, “Aggregation and disaggregation of amyloid- β peptides studied by molecular dynamics simulations,” Frontier Bioorganization Forum 2018, Okazaki (Japan), July 2018.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations to study aggregated amyloid β peptides,” Statphys-Taiwan-2018: Workshop on Developments in Statistical, Nonlinear, and Biological Physics, Taipei (Taiwan), June 2018.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations of A β amyloid fibrils,” 7th Japan-Czech- Slovakia Symposium on Theoretical Chemistry, Prague (Czech), May 2018.

S. G. ITOH, “Molecular dynamics simulations of a full-length amyloid- β peptide at a hydrophobic/hydrophilic interface,” The 22nd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Bangkok (Thailand), August 2018.

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, 2018-), オブザーバー (2014-2018).

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 (2010-2016), 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」, 2018 年 12 月 13 日.

福井大学大学院工学研究科, 「分子科学特別講義」, 2018 年 9 月 19 日-21 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).

C) 研究活動の課題と展望

- a) これまでに全長のA β ペプチドの二量体の構造をシミュレーションで解明した。今後はより大きなオリゴマーの構造を調べる。単量体状態の全長のA β を 30 本程度水溶液中に配置して分子動力学シミュレーションを行い、その凝集過程を観察する。このシミュレーションでは 500 万原子程度の巨大系の計算を行い、単量体→二量体→三量体→四量体と凝集していく過程での構造変化を調べる。特にどのアミノ酸残基が凝集に重要な役割を果たしているのか見つけ出す。
- b) 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調べる。 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NAC 領域にあることが最近特定された。この部分の凝集過程の分子動力学シミュレーションを現在行っている。これまでのところ分子間反平行 β シート構造が最も安定に存在することを明らかにした。今後より詳細な解析を行い、 α シヌクレイン NAC 領域の凝集過程のメカニズムを解明する。
- c) クマムシは乾燥状態に置かれると乾眠状態に至る。乾眠状態では呼吸をせず生命活動も行わない。しかし、水が供給されると再び活動しだす。乾眠状態でクマムシが生命活動を行っていないにもかかわらず死なない理由はsecretory abundant heat-soluble (SAHS)という特定のタンパク質が細胞を維持しているからではないかと考えられている。水のない環境下でのSAHSがなぜ細胞を維持できるのかという疑問を解決するために分子動力学シミュレーションによる理論的研究を行う。

石 田 干 城（助教）（2004 年 11 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内化学反応およびエネルギー移動過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体中の液体構造と動的挙動に関する理論的研究
- c) 量子化学計算と分子動力学法を用いたイオン液体による高分子セルロースの溶解・分解過程に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまで提案・改良してきた時間依存形式による溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する理論的方法を色素分子中の光励起による電子移動反応プロセスの研究に応用した。この研究により，励起状態での超高速電子移動反応プロセスと溶媒和過程を光励起後フェムト秒オーダーで解析することを可能にした。現在はこの方法論を光励起によって引き起こされる生体分子や遷移金属錯体内でのエネルギー移動の問題へと適用し，計算段階へと取りかかっているところである。
- b) イオン液体中の構造解析をもとにして，イオン液体の特有の挙動の一つである構造の不均一性や室温付近でのガラス性挙動に注目して研究を進めている。分子動力学法を用いて数万原子オーダーでの大きな系の長時間シミュレーションを実行した。結果からイオン液体は，陽・陰イオンの構造の違いによって各イオン種が非一様な分布をしていることが示され，このことが構造の不均一性の原因となっていることが明らかになってきた。さらに，通常液体では過冷却状態において現れる動的不均一性と類似の挙動を，室温において示すことが示された。現在，イオン液体中の構造不均一性とイオン分子の動きとの関係や，動的不均一性の分子論的起源について研究を進めている。
- c) 生体内における細胞壁の基本骨格部分である高分子セルロースを炭水化物に分解する際にイオン液体が有効であることに注目した研究を計画，実行した。まず量子化学計算による結果から，高分子セルロース間に働くセルロース間水素結合強度は水中に較べてイオン液体中では弱められる結果が得られた。このことはイオン液体中でセルロースの分解が促進されやすい原因の1つであることがわかった。また，分子動力学シミュレーションの結果より，高分子セルロース内の疎水性領域と親水性領域ではセルロース鎖間相互作用エネルギーの弱められ方に大きな違いがあって，セルロースの溶解過程に大きく影響を及ぼしていることも明らかになった。このような溶解過程にはイオン液体の陰イオンによるセルロース間水素結合の分断力と陰イオンの動きが水中と比べて大きな役割を果たしていることが示された。

B-10) 競争的資金

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

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

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

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) 有機分子集合体のための高精度電子状態理論の開発
- 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) 大規模分子集合体に対する高精度電子状態理論の確立を目指して，フラグメント分子軌道法と GW/Bethe-Salpeter 方程式（GW/BSE）法を組み合わせた計算手法の開発を行った。GW/BSE 法は誘電関数を第一原理的に考慮しつつ，軌道エネルギーや励起エネルギーを計算できる手法であり，比較的低計算コストで信頼性の高い結果が得られる。本研究では，FMO 法の枠組みで分子集合体の誘電関数を効率良く計算する手法を提案し，Coulomb hole plus screened exchange（COHSEX）法に基づいた FMO-COHSEX 法の開発を行った。開発した手法をペントセン薄膜へと応用して，薄膜中のペントセン分子の軌道エネルギーの解析を行った。従来の FMO 法である electrostatic embedding の枠組みでの Hartree-Fock 法や密度汎関数法では，HOMO-LUMO gap が固体中で減少する gap renormalization の効果を正しく記述できないということがわかった。一方，新しく開発した FMO-COHSEX 法では，分子環境に応じて HOMO-LUMO gap が変化する効果を正しく記述することができた。本計算手法は，不均一環境にある分子集合体の取り扱いに適しているため，有機トランジスタや有機／有機界面などの有機デバイス系の電子状態計算に有用である。
- b) 有機太陽電池系のペントセン／C₆₀ 界面の電荷移動励起状態の解析を行った。界面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。本研究では FMO 法と Quantum mechanics/molecular mechanics（QM/MM）法を組み合わせ、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。また，電子－正孔距離や励起子の非局在化の度合いなどの量を導入して励起状態のダイアグラムを解析した。低エネルギー領域の局在電荷移動状態と，高エネルギー側の電子・正孔波動関数が広がった非局在電荷移動状態が混在することがわかった。さらに，ペントセン吸収領域（1.5–2.0 eV）では，ペントセンの励起状態と電荷移動状態の混成が起き，電子波動関数がペントセン・C₆₀ 両方に広がった電荷移動状態を形成することがわかった。電子ドナー／電子アクセプター両方に広がった電子波動関数は長距離電荷移動を引き起こすことが考えられる。

B-1) 学術論文

T. FUJITA and Y. NOGUCHI, “Development of the Fragment-Based COHSEX Method for Large and Complex Molecular Systems,” *Phys. Rev. B* **98**, 205140 (10 pages) (2018).

T. FUJITA, MD. K. ALAM and T. HOSHI, “Thousand-Atom Ab Initio Calculations of Excited States at Organic/Organic Interfaces: Toward First-Principles Investigations of Charge Photogeneration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26443–26452 (2018).

T. FUJITA and Y. MOCHIZUKI, “Development of the Fragment Molecular Orbital Method for Calculating Nonlocal Excitations in Large Molecular Systems,” *J. Phys. Chem. A* **122**, 3886–3898 (2018).

B-4) 招待講演

T. FUJITA, “Developments and Applications of Fragment Molecular Orbital Method for Organic Optoelectronic Materials,” The 8th NTChemWorkshop, FUKURACIA Tokyo station, Tokyo (Japan), March 2018.

T. FUJITA, “Exciton Dynamics in Organic Optoelectronic Materials,” International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Sokhalay Angkor Resort & Spa, Siem Reap (Cambodia), March 2018.

T. FUJITA, “An Ab Initio Investigation of Charge-Transfer Excited States at Pentacene/C₆₀ Interface,” 1st UJN-IMS-SKKU Symposium on Chemistry and Materials, Jinan University, Jinan (China), August 2018.

藤田貴敏,「第一原理計算による高移動度有機半導体の励起状態の解析」, 名古屋国際会議場, 名古屋(日本), 2018年9月.

C) 研究活動の課題と展望

今後はFMO-GW/BSE法の開発を進めて、有機材料系の光電子物性についての信頼性の高い計算手法の確立を目指す。現状の実装はCOHSEX近似に基づいているため、動的遮蔽の取り込みは必須である。さらに、電子励起状態を計算するためには、BSE法と組み合わせる必要がある。計算手法の開発を進めて有機光デバイス系へ応用することにより、励起状態を形成する電子・正孔波動関数の拡がり・分極エネルギー・励起子束縛エネルギー・吸収スペクトルなどに関して解析を行う。さらに、波束ダイナミクス法と組み合わせることにより、エネルギー変換過程の実時間量子ダイナミクスへと展開していく。

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) 糖鎖分解型モーター・キチナーゼの1方向性運動メカニズムの解明
- b) トランスポーター Na^+/H^+ antiporter のイオン輸送メカニズムの解明
- 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) キチナーゼは甲殻類などの外骨格の主成分であるキチン鎖を分解しながら1方向に進むリニア分子モーターである。その動作メカニズムに実験家（飯野グループ）と共同で取り組んだ。1分子実験によるステップの検出とその速度論的解析により Burnt-bridge メカニズムによって1方向性の運動が実現されていることが分かった。さらに、全原子分子動力学シミュレーションによりステップ運動に対応する原子レベルのメカニズムが分かってきた。特に、触媒サイトにあるグルタミン酸のプロトネーション状態がキチン鎖を引き込むのに重要であることが分かった。
- b) ナトリウムイオンとプロトンを細胞の内外で交換するトランスポーター Na^+/H^+ antiporter は、細胞内のイオン濃度調節などにかかわっており、創薬ターゲットにもなっている。そのイオン輸送メカニズムに迫るために、まずイオン結合サイトの交互アクセスを可能にするタンパク質の構造変化を、低解像度電顕データを用いた構造モデリングなどにより明らかにした。さらに、内向き・外向き開状態間の構造遷移ダイナミクスを遷移パスサンプリング手法により明らかにした。その結果、疎水性ゲートの存在が明らかになり、イオンの漏れを防ぐのに役立っていることがわかった。この疎水性ゲートの残基を実験的に変異させることで、元の野生型より早くイオンを輸送する変異体が得られた。
- 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。現在、F-BAR タンパク質・生体膜系の全原子・粗視化シミュレーションを行っていて、膜上でのタンパク質の会合や膜の曲率センシングの様子が分かってきた。

B-1) 学術論文

A. NAKAMURA, K. OKAZAKI, T. FURUTA, M. SAKURAI and R. IINO, “Processive Chitinase is Brownian Monorail Operated by Fast Catalysis after Peeling Rail from Crystalline Chitin,” *Nat. Commun.* **9**, 3814 (12 pages) (2018). doi:10.1038/s41467-018-06362-3

B-4) 招待講演

K. OKAZAKI, “Simulations of functional dynamics in biomolecular machines: motor, transporter and sensor,” 理論生物物理研究会～理論生物物理のこれからを考える～, 京都大学大学院理学研究科生物物理学教室, 京都, 2018年6月.

岡崎圭一, 「生体分子マシンにおける機能ダイナミクスの解明」, 生物物理若手の会第58回夏の学校, ぎふ長良川温泉ホテルパーク, 岐阜県岐阜市, 2018年8月.

K. OKAZAKI, “Mechanism of Na^+/H^+ antiporter from transition-path simulations: Making faster transporter based on mechanism,” Workshop: Trends in Computational Molecular Biophysics, Kanazawa, November 2018.

K. OKAZAKI, “Estimating dynamic energy landscape of biomolecular motors from single-molecule trajectories: Application to a linear motor chitinase,” An Update on Molecular Motors: Open Challenges and New Perspectives, Sendai, November 2018.

K. OKAZAKI, “Transport mechanism of sodium/proton antiporter from transition-path simulations,” The 2nd workshop on Advances in Theory and Computation of Complex Systems—Biological Systems, Nanjing (China), December 2018.

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 (2016–2018).

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-8) 大学での講義, 客員

京都大学薬学研究科, 非常勤講師, 「基礎物理化学特論」, 2018年6月15日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「トランスポーターの基質輸送速度を変える変異の理論的予測」, 岡崎圭一 (2018年–2020年).

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).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは, 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。今年度は, キチナーゼの1方向性運動に関する研究が論文として出版された。他のテーマに関しても, シミュレーションを進めていて結果が得られてきている。このようなシミュレーションによるメカニズム解明と並行して, デザイン原理に関する研究も進めていて, トランスポーターにおいて野生型よりも早い変異型を得ることに成功したり, バイオセンサー開発にも取り組んでいるところである。