

## 6-4 理論・計算分子科学研究領域

### 理論分子科学第一研究部門

斉 藤 真 司 (教授) (2005 年 10 月 1 日着任)

森 俊文 (助教)

甲田 信一 (助教)

稲垣 泰一 (学振特別研究員)

松村 祥宏 (学振特別研究員)

MAURYA, Manish (特任研究員)

KALATHINGAL, Mahroof (大学院生)

ZHU, Zhe (大学院生)

千葉 史朱香 (事務支援員)

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・動的影響
- 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) 熱的物性発現・ガラス転移に関する理論研究：過冷却水の構造変化動力学
- d) 生体分子系の機能に関する理論研究：時計タンパク質 KaiC における概日リズム
- e) 生体分子系の機能に関する理論研究：光合成タンパク質における励起エネルギー移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系の反応・構造変化に関して、酵素反応における cis-trans 異性化を例に解析を進めている。異性化反応の始状態と終状態を繋ぐ反応性軌跡を多数生成し、自由エネルギー面上の準静的な経路との比較を行った。その結果、反応性軌跡では準備された構造励起状態から迅速に遷移状態を越えて反応が起こり、集団的で緩慢な構造変化により表される自由エネルギー面上の反応経路とは異なることを明らかにした。
- b) 凝縮系の反応・構造変化に関して、凝縮系の動的な不均一揺らぎの下、構造変化や化学反応が如何に進行するかについて解析を進めている。とくに、時間依存の反応速度理論を展開するとともに、水溶液中の BPTI タンパク質を超長時間の分子動力学計算により構造変化速度と揺らぎ、チャンネル分子ポリセオナミド B の膜挿入ダイナミクスについて解析を行った。
- c) 水の熱力学的・動的特異的性質および凝縮系の反応・構造変化の解明の観点から、過冷却水の構造変化ダイナミクスの解析を進めている。その結果、温度低下により、構造変化の時間スケールが遅延化するだけでなく、ガラス転移への前兆として構造変化過程が定常ポワソン過程からバースト的な再生過程へと変化することなどが明らかになってきた。
- d) 生体分子系の機能に関して、シアノバクテリアにおける KaiC の概日リズムの解析を進めている。この概日リズムにおいて、KaiC におけるリン酸化および脱リン酸化と KaiB の結合の遅延のリズムの起源が未解明である。そこで、

KaiB と KaiC の結合に関する複数の実験を再現する理論スキームを構築し、この遅延が KaiC に由来することを提案した。

- e) 生体分子系の機能に関して、高等植物の光化学系 II 光捕集アンテナ複合体 LHCII における励起エネルギー移動の研究を行っている。励起エネルギー移動の解析には、クロロフィルの励起エネルギーやその揺らぎが必要となる。そこで、凝縮中のクロロフィル (Chl *a*, Chl *b*) の基底・励起電子状態を適切に記述するパラメータを決定した。この結果に基づき、現在、励起エネルギー移動の分子動力学計算に用いる LHCII 中の Chl *a*, Chl *b* の基底・励起電子状態に対する分子パラメータの開発を進めている。

#### B-1) 学術論文

**T. KATO, K. NOBUSADA and S. SAITO**, “Inverse Kohn-Sham Equations Derived from the Density Equation Theory,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 024301 (15 pages) (2020). DOI: 10.7566/JPSJ.89.024301

**T. MORI and S. SAITO**, “Dissecting the Dynamics during Enzyme Catalysis: A Case Study of Pin1 Peptidyl-Prolyl Isomerase,” *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 3396–3407 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01279

**S.-I. KODA and S. SAITO**, “An Alternative Interpretation of the Slow KaiB-KaiC Binding of the Cyanobacterial Clock Proteins,” *Sci. Rep.* **10**, 10439 (7 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-67298-7

**Y. NAM, M. KALATHINGAL, S. SAITO and J. Y. LEE**, “Tautomeric Effect of Histidine on  $\beta$ -Sheet Formation of Amyloid  $\beta$  1–40: 2D-IR Simulations,” *Biophys. J.* **119**, 831–842 (2020). DOI: 10.1016/j.bpj.2020.07.009

**N. MORITSUGU, T. NARA, S.-I. KODA, K. TOMINAGA and S. SAITO**, “Molecular Mechanism of Acceleration and Retardation of Collective Orientation Relaxation of Water Molecules in Aqueous Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 11730–11737 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10036

#### B-3) 総説、著書

**C. R. BAIZ, B. BŁASIAK, J. BREDEBBECK, M. CHO, J.-H. CHOI, S. A. CORCELLI, A. G. DIJKSTRA, C.-J. FENG, S. GARRETT-ROE, N.-H. GE, M. W. D. HANSON-HEINE, J. D. HIRST, T. L. C. JANSEN, K. KWAC, K. J. KUBARYCH, C. H. LONDERGAN, H. MAEKAWA, M. REPERT, S. SAITO, S. ROY, J. L. SKINNER, G. STOCK, J. E. STRAUB, M. C. THIELGES, K. TOMINAGA, A. TOKMAKOFF, H. TORII, L. WANG, L. J. WEBB and M. T. ZANNI**, “Vibrational Spectroscopic Map, Vibrational Spectroscopy, and Intermolecular Interaction,” *Chem. Rev.* **120**, 7152–7218 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00813

斉藤真司, 「多時間相関関数による凝縮系動力学の解析」, アンサンブル **22**, 110–117 (2020).

#### B-4) 招待講演

**S. SAITO**, “Effect of ion on collective orientation relaxation of water,” Dynamics of Chemical and Biological Systems, Kanpur (India), January 2020.

**S. SAITO**, “Effect of ion on collective orientation relaxation of water,” Department Seminar, Solid-state chemistry unit, Indian Institute of Science, Bangalore (India), January 2020.

斉藤真司, 「イオンによる水の集団回転運動の加速と減速の分子機構」, 分子フォト研究会「誘電応答から見るソフトマターの水和」, 神戸, January 2020.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

分子科学会運営委員 (2008–2012, 2016–2020).

分子科学会幹事 (2018–2020).

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

5<sup>th</sup> China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2020–2022).

Pacificchem2021 国内実行委員 (Computational and Theoretical 分野) (2017–2021).

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2015–2021).

### その他

森野基金 運営委員会委員 (2020–).

計算物質科学協議会 運営委員会委員 (2020–).

## 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」, 2021年1月25日–2月3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」, 2020年12月1日–3日.

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2022年3月.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「酵素反応の動的機構の理論的解明」, 森 俊文 (2018年度–2020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).

## C) 研究活動の課題と展望

従来の反応論は, 反応座標に沿った運動はそれ以外の運動に比べ格段に遅いと仮定する。しかし, 生体分子や過冷却液体などの系では非常に幅広い時間スケールの運動が存在し, 従来の反応論における時間スケール分離の仮定が破綻する。これらの系における化学反応や構造変化における動的乱れと呼ばれる遅い揺らぎの影響を解析し, 構造変化や反応がどのように進むかについて明らかにする。また, 異常拡散の観点から過冷却水における構造変化の解析を進め, 構造欠陥と構造変化ダイナミクスとの関係, ガラス転移に向かうダイナミクスの変化について解明する。さらに, 我々は, 生体分子系の機能における揺らぎや構造変化の影響に関する理論研究を進めている。とくに, 構造変化や反応を考慮した数理モデルに基づく巨視的レベルの解析を進め, 時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構の解明を目指す。また, 高等植物の LHCII における励起エネルギー移動の分子機構の解明に向け, タンパク質中の色素の電子状態を適切に再現するパラメータを決定し, それに基づく励起エネルギーおよびその揺らぎ(スペクトル密度)の解析を進め, LHCII における効率的励起エネルギー移動の分子機構を解明する。

## 南 谷 英 美 (准教授) (2019 年 4 月 1 日着任)

下出 敦夫 (助教)  
三輪 邦之 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))  
日野出 憲治 (研究員)  
奥川 伸一 (研究員)  
赤羽 厚子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：計算材料学, 物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体におけるフォノン物性：電子フォノン相互作用及び熱物性
- b) 吸着原子・分子が生み出す新奇界面磁性
- c) Dirac 電子系における特異な輸送特性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フォノンは格子振動の量子であり、電気抵抗、超伝導体をもたらすクーパ対形成、絶縁体における熱伝導など、固体物理の各所で重要な役割を果たしている。これらの物性は、電子とフォノン、そしてフォノンとフォノンの相互作用によって決定されている。我々は特に、これらの相互作用が伝導特性や熱物性に与える影響に着目している。本年は層状物質における電子フォノン相互作用の精密計算から、アルカリ原子をドーブした層状物質において、圧力による超伝導転移温度制御の可能性を示した。電子フォノン相互作用については、密度汎関数摂動理論を用いた相互作用強度の定量計算に加え、電子とフォノンのボルツマン方程式に基づいた、電子系からフォノン系へのエネルギー移行を追跡するためのプログラム開発を行っている。固体の熱物性については、原子に加わる力と系のエネルギーの第一原理計算結果を再現するニューラルネットワークポテンシャルを作成し、それをフォノン物性の計算に応用することで熱伝導率の計算時間を大幅に軽減した。
- b) 分子吸着が表面物性に様々な影響を与えることは、表面科学の分野では広く知られている。我々はこれまで、磁性を持った原子や分子が吸着した際の近藤効果の発現を中心に理論的研究を進めてきた。本年は、吸着原子が生じる近藤状態のスペクトル形状から基板内の歪を解析しうること、層状超伝導物質にて生じるス波束縛状態の特異な空間分布について実験グループとの共同研究を進めた。加えて、最近は、分子吸着によって、金属基板の持つ磁性やスピン軌道相互作用に由来した電子状態を変調しうる可能性にも着目している。分子吸着に伴う界面磁性変調は *spinterface* と呼ばれ、スピントロニクス分野でも素子性能の向上や新規デバイス動作の可能性から注目されている。この分野の実験研究者と共同研究を進め、鉄フタロシアニン (FePc) を Pt(111) 表面に吸着させた場合を対象として共同研究を行い、FePc の持つ磁気モーメントが Pt の伝導電子に対して磁性不純物として働いていること、FePc 分子において、スピン移行効果を用いた、電流による分子スピン制御が可能であることを示した。
- c) 電子のスピンとその相互作用は相対論的量子力学における Dirac 方程式に遡る。1 次元的な曲線に閉じ込められた電子を考えると、Dirac 方程式から出発して非相対論的極限をとることで、曲線の幾何学的構造と結合した新たなスピン軌道相互作用が生じることを示した。この幾何学的なスピン軌道相互作用によって、二重らせんに閉じ込められた系に電流を流すと、そのカイラリティに依存してスピン分極が生じる Edelstein 効果が起こることを示した。

B-1) 学術論文

- S. CHOI, S. HIROI, M. INUKAI, S. NISHINO, R. SOBOTA, D. BYEON, M. MIKAMI, E. MINAMITANI, M. MATSUNAMI and T. TAKEUCHI**, “Crossover in Periodic Length Dependence of Thermal Conductivity in 5d Element Substituted Fe<sub>2</sub> VAl-Based Superlattices,” *Phys. Rev. B* **102**, 104301 (10 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.104301
- H. GAMOU, K. SHIMOSE, R. ENOKI, E. MINAMITANI, A. SHIOTARI, Y. KOTANI, K. TOYOKI, T. NAKAMURA, Y. SUGIMOTO, M. KOHDA, J. NITTA and S. MIWA**, “Detection of Spin-Transfer from Metal to Molecule by Magnetoresistance Measurement,” *Nano Lett.* **20**, 75–80 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b03110
- K. SHIMIZU, W. LIU, W. LI, S. KASAMATSU, Y. ANDO, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “First-Principles Study of Li-Ion Distribution at  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Metal Interfaces,” *Phys. Rev. Mater.* **4**, 015402 (10 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.015402
- Z. NI, E. MINAMITANI, K. KAWAHARA, R. ARAFUNE, C.-L. LIN, N. TAKAGI and S. WATANABE**, “Mechanically Tunable Spontaneous Vertical Charge Redistribution in Few-Layer WTe<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 2008–2012 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10423
- X. YANG, Y. YUAN, Y. PENG, E. MINAMITANI, L. PENG, J.-J. XIAN, W.-H. ZHANG and Y.-S. FU**, “Observation of Short-Range Yu-Shiba-Rusinov States with Threefold Symmetry in Layered Superconductor 2H-NbSe<sub>2</sub>,” *Nanoscale* **12**, 8174–8179 (2020). DOI: 10.1039/d0nr01383h
- K. IWATA, T. MIYAMACHI, E. MINAMITANI and F. KOMORI**, “Sensing Surface Lattice Strain with Kondo Resonance of Single Co Adatom,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 051604 (4 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5142064
- P. MANO, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “Straintronic Effect for Superconductivity Enhancement in Li-Intercalated Bilayer MoS<sub>2</sub>,” *Nanoscale Adv.* **3**, 3150–3155 (2020). DOI: 10.1039/D0NA00420K
- N. H. SHIMADA, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “Theoretical Prediction of Superconductivity in Monolayer h-BN Doped with Alkaline-Earth Metals (Ca, Sr, Ba),” *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 435002 (9 pages) (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/aba674
- A. SHITADE and E. MINAMITANI**, “Geometric Spin–Orbit Coupling and Chirality-Induced Spin Selectivity,” *New J. Phys.* **22**, 113023 (8 pages) (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/abc920
- A. SHITADE, K. MAMEDA and T. HAYATA**, “Chiral Vortical Effect in Relativistic and Nonrelativistic Systems,” *Phys. Rev. B* **102**, 205201 (6 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.205201
- A. DAIDO, A. SHITADE and Y. YANASE**, “Thermodynamic Approach to Electric Quadrupole Moments,” *Phys. Rev. B* **102**, 235149 (12 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.235149

B-3) 総説, 著書

- C.-L. LIN, N. KAWAKAMI, R. ARAFUNE, E. MINAMITANI and N. TAKAGI**, “Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Topological Materials,” *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 243001 (24 pages) (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab777d
- S. WATANABE, W. LI, W. JEONG, D. LEE, K. SHIMIZU, E. MINAMITANI, Y. ANDO and S. HAN**, “High-Dimensional Neural Network Atomic Potential for Examining Energy Materials: Some Recent Simulations,” *J. Phys.: Energy* **3**, 012003 (16 pages) (2021). DOI: 10.1088/2515-7655/abc7f3

渡邊 光, 柳瀬陽一, 石塚 淳, 金杉翔太, 大同暁人, 角田峻太郎, 下出敦夫, 塩見雄毅, 「奇パリティ多極子相の分類学と電磁応答・超伝導」, *固体物理* **55**, 535–549 (2020).

B-4) 招待講演

**E. MINAMITANI**, “Molecular spins at surfaces: From Kondo singlet to application for spintronics,” The 3<sup>rd</sup> Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, Sendai (Japan), February 2020.

南谷英美, 「半導体材料における電子フォノン相互作用と熱伝導率のシミュレーション」, 2020年度関東支部学術講演会, 2020年4月. (新型コロナウイルスの影響により中止・招待講演は成立)

南谷英美, 「半導体における電子フォノン相互作用の精密解析」, 第4回フォノンエンジニアリング研究会, オンライン開催, 2020年12月.

**E. MINAMITANI**, “Ab-initio calculation of electron-phonon coupling in layered materials,” 2021 Taiwan-AVS symposium: Advances in Scanned Probe Microscopy, Online, January 2021.

南谷英美, 「表面界面物性における量子多体効果」(受賞記念講演), 2020年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020年11月.

下出敦夫, 「結晶における多極子の定式化と交差相関応答の理論的研究」(受賞記念講演), 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

三輪邦之, 「ナノ接合内の分子における光電変換に関する理論的研究」(受賞記念講演), 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

B-6) 受賞, 表彰

南谷英美, 第1回日本表面真空学会若手女性研究者優秀賞(2020).

下出敦夫, 日本物理学会若手奨励賞(領域8)(2020).

三輪邦之, 日本物理学会若手奨励賞(領域9)(2020).

南谷英美, 日本物理学会第二回米沢富美子記念賞(2021).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会ダイバーシティ推進委員会委員(2018–).

日本物理学会運営委員(領域3)(2020.10–2021.9). (下出敦夫)

学会の組織委員等

22<sup>nd</sup> International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN 2020), Program committee (2019–2020).

その他

IOP, Trusted Reviewer (2020).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学II」, 2020年7月1日–3日.

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「層状物質における電子フォノン相互作用の波数・エネルギー分解第一原理解析」, 南谷英美 (2017年度-2020年度).

科研費若手研究,「温度勾配が誘起するスピンのダイナミクスの理論」, 下出敦夫 (2018年度-2020年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

アモルファス材料を始めとする乱れを含んだ系へ研究を進めつつあるが, 結晶とは異なる「不規則ではあるが何らかの幾何的な構造」がある場合を扱うための工夫が必要であることを実感している。たとえば, ニューラルネットワークポテンシャルに関しては乱れの情報や短距離・中距離相関をよく記述できる特徴量が物理量の高精度予測のためには必要となることが予想される。この課題にデータサイエンス分野で発展が著しいトポロジカルデータ解析や多様体学習などの手法を試していきたい。

また, Dirac 電子系における特異な輸送特性について, 現実物質での発現・制御の可能性を探るため, 第一原理計算からの強束縛モデル構築などと組み合わせた計算手法の開発や, それを応用した物質探索を進めていきたい。

## 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)

NGUYEN, Thanh Phuc (助教)

藤橋 裕太 (特任研究員)

赤羽 厚子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 近年、非古典光を用いた量子計測技術の分子科学、物質科学への応用に向けた機運が高まりつつある。レーザーなど古典光を用いた分光計測に比して卓越した優位性を有する量子計測技術を開発する上で、光の非古典的性質が果たす役割を明確にする必要がある。本研究課題では、複雑分子系の動的過程を時間分解計測することを念頭に、量子もつれ光子対の非古典相関を利用する量子分光計測の理論研究に取り組んでいる。

特に本年は、(1) もつれ光子対の発生方法としてポンプ光に CW レーザーを用いたパラメトリック下方変換を、(2) 光学系として Hong-Ou-Mandel 干渉計を用いて、時間分解スペクトルの定式化を行なった。レーザーを用いた分光計測では超短パルスの遅延制御によって時間分解測定を行うが、もつれ光子対の非古典相関を用いることによって同様の時間分解測定が可能となることを見出した。さらに、もつれ光子対の非古典相関が強い極限においては、本手法で得られるスペクトル情報がフォトンエコーなど非線形光学応答として得られる二次元分光スペクトルの情報に等価であることを示した。すなわち、CW 光および Hong-Ou-Mandel 干渉計など比較的簡単な光学系を用いることで、複数のレーザーパルスを注意深く制御することが求められるコヒーレント多次元分光法と同等の情報が得られる。このことは、光子対の非古典相関がもたらす量子分光計測の優位性を明確に示しているだけでなく、量子分光計測を展開するうえで非古典光をどのようにデザインするべきかについて重要な指針を提供している。量子分光計測の理論基盤を確立することに成功したと言える。

さらに現在、カスケードパラメトリック下方変換などを用いて生成される三光子もつれ状態を用いて、二光子同時計数測定に基づく時間分解計測手法の定式化を試みている。位相整合関数のスペクトル分布が周波数フィルタとして機能することで、時間分解スペクトルの特定の周波数領域を選択的に分解することが可能であることを明らかにし、非古典光を用いた時間分解能と周波数分解能の同時向上の可能性を理論的に示した。

B-1) 学術論文

**A. ISHIZAKI**, "Prerequisites for Relevant Spectral Density and Convergence of Reduced Density Matrices at Low Temperatures," *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 015001 (2 pages) (2020). (Ranked in Top 20 Most Downloaded Articles of *J. Phys. Soc. Jpn.* in December 2019) DOI: 10.7566/JPSJ.89.015001

**T. P. NGUYEN, Q. T. PHAM and A. ISHIZAKI**, “Controlling the Nonadiabatic Electron Transfer Reaction Rate through Molecular-Vibration Polaritons in the Ultrastrong Coupling Regime,” *Sci. Rep.* **10**, 7318 (11 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-62899-8

**Y. FUJIIHASHI, Y. SHIMIZU and A. ISHIZAKI**, “Generation of Pseudo-Sunlight via Quantum Entangled Photons and the Interaction with Molecules,” *Phys. Rev. Res.* **2**, 023256 (7 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.023256

**A. ISHIZAKI**, “Probing Excited-State Dynamics with Quantum Entangled Photons: Correspondence to Coherent Multidimensional Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **153**, 051102 (7 pages) (2020). (Selected as an Editor’s Pick) DOI: 10.1063/5.001543

#### B-4) 招待講演

**A. ISHIZAKI**, “Dynamics in Photosynthetic System: Quantum dissipation, vibrational assistance, and quantum light spectroscopy,” The 3<sup>rd</sup> International Forum on Quantum Metrology and Sensing, online, December 2020.

石崎章仁, 「量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論」, 電気通信大学大学院情報理工学研究科講演会, 東京都調布市 (オンライン開催), 2020年9月.

石崎章仁, 「タイトルTBA」, 量子科学と重力・宇宙の融合研究会, 九州大学, 福岡県福岡市, 2020年3月. (新型コロナウイルス感染拡大防止のため中止)

石崎章仁, 「量子散逸系として見る光補集系におけるダイナミクス」, 山田研究会「動的過程における右と左——非平衡, 非対称, 非線形が紡ぐ学際研究——」, アルカディア市ヶ谷, 東京都千代田区, 2020年2月. (新型コロナウイルス感染拡大防止のため自粛)

**A. ISHIZAKI**, “Theory of time-resolved optical spectroscopy with quantum light: Toward simultaneous enhancement of temporal and spectral resolutions,” Workshop on Quantum Foundations: Measurement & Entanglement, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba (Japan), February 2020.

**Y. FUJIIHASHI and A. ISHIZAKI**, “Quantum dynamical aspects of primary charge separation in photosystem II reaction center,” the 11<sup>th</sup> Asian Conference on Ultrafast Phenomena 2020, East China Normal University, Shanghai (China), January 2020.

#### B-6) 受賞, 表彰

藤橋裕太, 日本物理学会第15回若手奨励賞 (2021).

石崎章仁, 第16回日本学士院学術奨励賞 (2020).

石崎章仁, 第16回日本学術振興会賞 (2020).

**NGUYEN, T. P.**, 第9回自然科学研究機構若手研究者賞 (2020).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会 学術委員会委員 (2019–2021).

学会の組織委員等

日本学術振興会第3回日英先端科学シンポジウム企画委員 (2019).

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–).

B-8) 大学での講義, 客員

電気通信大学大学院情報理工学研究科, 「物理工学特論」, 2020年9月14日–18日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学II」, 2020年7月7日–10日

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究「量子技術を適用した生命科学基盤の創出」領域, 「時間分解量子もつれ分光法: 理論基盤の構築と生体分子系への応用」, 藤橋裕太 (2019年–2023年).

科研費若手研究, 「Theoretical study of nonlinear optical responses of ultracold atomic systems: towards a high-resolution coherent multidimensional spectroscopy investigation of quantum many-body effects」, NGUYEN, Thanh Phuc (2019年–2022年).

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).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「Flagship プロジェクト: 量子生命技術の創製と医学・生命科学の革新」(代表: 馬場嘉信), 石崎章仁 (研究分担者) (2020年–2026年).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「基礎基盤研究: 複雑分子系としての光合成機能の解明に向けた多次元量子もつれ分光技術の開発」(代表: 清水亮介), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年–2023年).

科研費基盤研究(B), 「太陽光の効率利用のための励起子・電荷ダイナミックスの基礎理論の構築」(代表: 田村宏之), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年–2021年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析」(代表: 橋本秀樹), 石崎章仁 (研究分担者) (2017年–2022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進めている。

## 計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

ZHAO, Pei (特任研究員)

金澤 悠紀 (研究員)

白男川 貴文 (大学院生)

羽鳥 敦也 (大学院生)

川口 律子 (事務支援員)

杉本 縁 (事務支援員)

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) 金属ナノクラスターの安定性とキラル光物性の起源
- b) ヒドロキシフェニルtriaザスマネンの分子内励起プロトン移動による固相二重発光の起源
- c) シアノゲンの電子共鳴状態の振動構造に関する理論解析
- d) Pd-Au 合金触媒によるヒドロシリル化反応の Pd サイトと周辺サイトの重要性
- e) Pd<sub>55</sub> および Rh<sub>55</sub> ナノ粒子の電子構造とプロベン酸化の触媒活性の相関
- f) リン修飾 CHA ゼオライトの <sup>31</sup>P NMR 化学シフトによる構造解明
- g) 複雑系錯体触媒の理論解析：ノルボルネンの立体効果を利用したメタ選択的 C-H 活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属ナノ粒子の非対称性は、局在表面プラズモンによるキラル光物性増強など新規な機能発現への展開が期待できる。最近、実験的に不斉配位子で修飾した銀ナノクラスターのエンアンチオ過剰誘導が成功し、キラル光物性が観測された。この光学活性の起源を解明するため、銀ナノクラスターの電子構造と光学物性について密度汎関数法に基づく理論研究を実施した。その結果、クラスターのコアが超原子の閉殻電子構造をとり安定であること、円二色性の起源が銀ナノクラスターのヘリカルな構造の電子状態を反映した金属-配位子電荷移動励起であることを理論的に解明した。
- b) 分子内に3つの OH-N 型水素結合をもつトリス (2-ヒドロキシフェニル) トリアザスマネン (OHPhTAS) は、固相で二重発光を示すが、非極性溶液中では発光しない。この二重発光は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因するが、分子内に3つの OH-N 型水素結合があり、その詳細は不明であった。TD-DFT 計算による S<sub>1</sub> 状態の断熱エネルギー曲面から、OHPhTAS ではトリエノール体 (EEE\*) → モノケト体 (KEE\*) の ESIPT が支配的であり、固相の二重発光はエネルギー障壁の低い EEE\* および KEE\* の2つの構造からの発光であること、液相では KEE\* 状態から T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> のポテンシャル交差を經由して基底状態に非断熱緩和し、二重発光が消失することを明らかにした。
- 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、内殻ホール状態などがある。我々は、電子共鳴状態の理論として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発した。本年度は、シアノゲン (NCCN) の過渡的アニオン状態を、電子エネルギー損失分光法、正規化された解析接続理論、および複素ポテンシャル吸収法を用いて研究した。4つの共鳴状態 (0.36, 4.1, 5.3, 7.3 eV) を解析し、閾値付近 (0.36 eV) の <sup>2</sup>Π<sub>g</sub> 状態

の振動構造を複素ポテンシャル曲面に基づいて解明した。

- d) 内部アルキンや  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応を高効率で触媒する Pd-Au 合金触媒が開発された。そこで Pd-Au 合金クラスターと Pd-Au(111) 表面における内部アルキンのヒドロシリル化反応の反応機構を調査した。反応は Chalk-Harrod 機構に従うこと、律速段階は Pd-Au 合金クラスターではヒドロメタル化であり、Pd-Au(111) 表面では Si-C の還元的脱離であることを明らかにした。Pd サイトおよび周辺の Pd-Au サイトが吸着や活性中心として重要であり、これは均一系触媒にはない不均一系合金触媒の特徴であることを示した。
- e) 自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）では、Pt, Pd ナノ粒子が CO や炭化水素の酸化に有効であり、Rh ナノ粒子は NO<sub>x</sub> の還元にも有効である。Pd<sub>55</sub> および Rh<sub>55</sub> ナノクラスターの電子構造とプロペン酸化の触媒活性について調査し、プロペンがアクロレインと水に酸化される反応機構が有利であることを明らかにした。表面酸素への水素移動、OH のプロピレンへの攻撃、CHO からの水素移動で進行すること、Pd と Rh クラスターの反応性の違いが M-OH 結合の強さと相関すること、さらに M の d-バンドトップの位置と相関することを明らかにした。
- f) リン修飾したゼオライト (P-CHA) は、水熱処理に対して NO の NH<sub>3</sub> 選択的還元反応の耐久性が高い。この P-CHA の水熱耐久性について <sup>31</sup>P MAS NMR および理論計算により解析した。水熱処理中の P-CHA の <sup>31</sup>P NMR 化学シフトは -27 ~ -42 ppm の範囲で変化するが、これが水熱処理によるリン種の構造変化と相関することを明らかにした。理論計算によってフレームワーク内外のリン種の <sup>31</sup>P NMR 化学シフトを計算し、水熱処理初期の -42 ppm のピーク増大はフレーム内のシリコアルミノリン酸塩 (SAPO) 種の生成に起因し、水熱処理後期の -29 ppm のピーク増大はフレーム分解後の縮合リン酸塩またはアルミノリン酸塩種であることを明らかにした。
- g) C-H 結合活性化は、C-H 結合を C-C 結合や C-X 結合に変換する重要な合成法であり、様々な方法が開発されてきた。これまで遷移金属錯体触媒によるオルト、パラ C-H 結合活性化は多く開発されてきたが、メタ選択的 C-H 活性化は限定されていた。最近、Yu らは Catellani 反応を参考にして、Pd(II) 錯体がノルボルネンとピリジン骨格を有する配位子により、オルト選択的な反応をメタ選択的な反応に変換できることを見出した。本研究では、DFT 計算によって、メタ選択的 C-H 結合活性化のメカニズムを解明した。Pd(II) および Pd(IV) を経由する様々な反応経路を検証し、このメタ選択的な C-H 結合活性化が、主にノルボルネンの立体効果によって制御されていることを明らかにした。

#### B-1) 学術論文

**N. TAKAGI, M. EHARA and S. SAKAKI**, "Theoretical Study of NO Dissociative Adsorption onto 3d Metal Particles M<sub>55</sub> (M = Fe, Co, Ni, and Cu): Relation between the Reactivity and Position of Metal Element in the Periodic Table," *ACS Omega* **6**, 4888–4898 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.0c05838

**A. TAKAMATSU, K. TAMAI, S. HOSOKAWA, T. TANAKA, M. EHARA and R. FUKUDA**, "Oxidation and Storage Mechanisms for Nitrogen Oxides on Various Terminated (001) Surfaces of SrFeO<sub>3- $\delta$</sub>  and Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Perovskites," *ACS Appl. Mater. Interface* **13**, 7216–7226 (2021). DOI: 10.1021/acscami.0c20724

**M. OGURA, Y. SHIMADA, T. OHNISHI, N. NAKAZAWA, Y. KUBOTA, T. YOKOI, M. EHARA, K. SHIMIZU and N. TSUNOJI**, "AFX Zeolite for Use as a Support of NH<sub>3</sub>-SCR Catalyst Mining through AICE Joint Research Project of Industries-Academia-Academia," *Catalysts* **11**, 163 (13 pages) (2021). DOI: 10.3390/catal11020163

**P. ZHAO, B. BOEKFA, K. SHIMIZU, M. OGURA and M. EHARA**, "Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Cu-Exchanged CHA, GME, and AFX Zeolites: A DFT Study," *Catal. Sci. Technol.* **11**, 1780–1790 (2021). DOI: 10.1039/d0cy02342f

- S. XU, M. LI, G. PEI, P. ZHAO, X. ZHAO, G. WU, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures, and Bonding Properties of 20-Electron Transition Metal Complexes (Cp)<sub>2</sub>TMO and their One-Dimensional Sandwich Molecular Wires (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; TM = Cr, Mo, W),” *J. Phys. Chem. A* **125**, 721–730 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.0c07402
- H. YONEZAWA, T. SHIRAOGAWA, M. HAN, S. TASHIRO, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Mechanistic Studies on Photoinduced Catalytic Olefin Migration Reactions at the Pd(II) Centers of a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework,” *Chem. –Asian J.* **16**, 202–206 (2021). (Front Cover) DOI: 10.1002/asia.202001306
- P. ZHAO, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI**, “Theoretical Insight into Oxidation Catalysis of Chromite Spinel MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Co, Cu, and Zn): Volcano Plot for Oxygen-Vacancy Formation and Catalytic Activity,” *J. Catal.* **393**, 30–41 (2021). DOI: 10.1016/j.jcat.2020.11.006
- S. KINOSHITA, Y. HARABUCHI, Y. INOKUCHI, S. MAEDA, M. EHARA, K. YAMAZAKI and T. EBATA**, “Substitution Effect on the Nonradiative Decay and *trans* → *cis* Photoisomerization Route: A Guideline to Develop Efficient Cinnamate Based Sunscreens,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 834–845 (2020). (Front Cover) DOI: 10.1039/D0CP04404D
- Y. PATHAK, K. S. JUNEJA, G. VARMA, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR**, “Deep Learning Enabled Inorganic Material Generator (DING),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 26935–26943 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03508D
- G. PEI, P. ZHAO, S. XU, X. ZHAO, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures and Bonding Properties of Iron Complexes (E<sub>1</sub>E<sub>2</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub> (E<sub>1</sub>E<sub>2</sub> = BF, CO, N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, or NO<sup>+</sup>),” *ChemistryOpen* **9**, 1195–1201 (2020). DOI: 10.1002/open.202000248
- R. NAG, R. ČURÍK, M. TARANA, M. POLÁŠEK, M. EHARA, T. SOMMERFELD and J. FEDOR**, “Resonant States in Cyanogen NCCN,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 23141–23147 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03333B
- Y.-X. ZHAO, M.-Y. LI, Y.-B. HAN, K. YUAN, M. EHARA and X. ZHANG**, “Theoretical Insight into Thermodynamically Optimal U@C<sub>84</sub>: Three-Electron Transfer Rather Than Four-Electron Transfer,” *Inorg. Chem.* **59**, 12650–12658 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01756
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, K.-N. ZHANG, Y.-Q. CHEN, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO**, “Covalent Interactions Depended on the Distances between Metals and Fullerenes for Thermodynamically Stable M@C<sub>78</sub> (M = La, Ce, and Sm),” *Inorg. Chem. Front.* **7**, 2538–2547 (2020). DOI: 10.1039/D0QI00428F
- R. N. DHITAL, K. NOMURA, Y. SATO, S. HAESUWANNAKIJ, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Pt–Pd Nanoalloy for the Unprecedented Activation of Carbon-Fluorine Bond at Low Temperature,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1180–1185 (2020). DOI: 10.1246/bcsj.20200112
- T. SHIRAOGAWA and M. EHARA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 13329–13337 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01730
- H. YOSHIDA, J. KUMAR, M. EHARA, Y. OKAJIMA, F. ASANOMA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Impact of Enantiomeric Ligand Composition on the Photophysical Properties of Chiral Ag<sub>29</sub> Nanoclusters,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 834–840 (2020). (Selected Paper) DOI: 10.1246/bcsj.20200089

- B. ZHU, M. EHARA and S. SAKAKI**, “Propene Oxidation Catalysis and Electronic Structure of  $M_{55}$  Particle ( $M = Pd$  or  $Rh$ ): Differences and Similarities between  $Pd_{55}$  and  $Rh_{55}$ ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11783–11796 (2020). (Inside Front Cover) DOI: 10.1039/d0cp00169d
- Q. M. PHUNG, Y. KOMORI, T. YANAI, T. SOMMERFELD and M. EHARA**, “Combination of a Voronoi-Type Complex Absorbing Potential with the XMS-CASPT2 Method and Pilot Applications,” *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2606–2616 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01032
- M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA**, “DFT/TD-DFT Investigation on the Photoinduced Electron Transfer of Diruthenium and Viologen Complexes,” *J. Lumin.* **222**, 117121 (9 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117121
- M.-Y. LI, Z.-B. GAO, Y.-B. HAN, Y.-X. ZHAO, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Potential Molecular Semiconductor Devices: Cyclo- $C_n$  ( $n = 10$  and  $14$ ) with Higher Stabilities and Aromaticities than Acknowledged Cyclo- $C_{18}$ ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 4823–4831 (2020). DOI: 10.1039/D0CP00167H
- T. SADHUKHAN, A. JUNKAEW, P. ZHAO, H. MIURA, T. SHISHIDO and M. EHARA**, “Importance of the Pd and Surrounding Site in Hydrosilylation of Internal Alkynes by Palladium-Gold Alloy Catalyst,” *Organometallics* **39**, 528–537 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00745
- S. SARTYOUNGKUL, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Excited State Intramolecular Proton Transfer in Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene,” *J. Phys. Chem. A* **124**, 1227–1234 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10340
- H. YOSHIDA, M. EHARA, U. DEVA PRIYAKUMAR, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Enantioseparation and Chiral Induction in  $Ag_{29}$  Nanoclusters with Intrinsic Chirality,” *Chem. Sci.* **11**, 2394–2400 (2020). DOI: 10.1039/c9sc05299b
- S. HU, P. ZHAO, W. SHEN, M. EHARA, Y. XIE, T. AKASAKA and X. LU**, “Crystallographic Characterization of  $Er_2C_2@C_{80-88}$ : Cluster Stretching with Cage Elongation,” *Inorg. Chem.* **59**, 1940–1946 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03269
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Theoretical Investigation of the Key Roles in Fullerene-Formation Mechanisms: Enantiomer and Enthalpy,” *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 547–554 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.9b02110
- P. ZHAO, B. BOEKFA, T. NISHITOBA, N. TSUNOJI, T. SANO, T. YOKOI, M. OGURA and M. EHARA**, “Theoretical Study on  $^{31}P$  NMR Chemical Shifts of Phosphorus-Modified CHA Zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.* **294**, 109908 (12 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109908
- T. YANG, C. KONG, S. YANG, Z. YANG, S. YANG and M. EHARA**, “Reaction Mechanism, Norbornene and Ligand Effects, and Origins of Meta-Selectivity of Pd/Norbornene-Catalyzed C–H Activation,” *Chem. Sci.* **11**, 113–125 (2020). DOI: 10.1039/c9sc04720d

B-4) 招待講演

- M. EHARA and T. SHIRAOGAWA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, Okazaki (Japan) (online), August 2020. (Invited Talk)

江原正博, 「不均一系触媒の構造と機能に関する理論研究」, 第126回触媒討論会「コンピューターの利用」(特別講演), 静岡(オンライン開催), 2020年9月.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020-).

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-).

理論化学会幹事, 選出方法検討委員, 企画委員 (2019-), 懸賞委員 (2020-2021).

##### 学会の組織委員等

Pacificchem 2021: Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018-2021).

The V<sup>th</sup> Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019-2022).

The VIII<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019-2021).

Bilateral Programs (JSPS joint research projects, Japan-Norway), Symposium: Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, 所内対応 (2020).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2020-).

##### 学会誌編集委員

*Journal of Computational Chemistry*, Editor (2012-).

*Theoretical Chemistry Accounts*, Editorial Board (2015-).

*The Chemical Record*, Editorial Board (2015-).

##### 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).

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

量子化学スクール世話人 (2011-).

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-).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

計算物質科学協議会準備委員会委員 (2019-), 運営委員会委員 (2020-).

東京大学物性科学研究所 CCMS 運営委員会委員 (2020-).

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-).

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-).

#### B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 集中講義「量子化学特論」, 2021年1月20日-21日.

東京都立大学, 非常勤講師, 集中講義「物理化学特別講義I」, 2020年12月16日-17日

総合研究院大学院大学物理科学研究科, 分光学基礎コース, 2020年7月27日-29日.

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2008年-2020年, 集中講義「計算機化学」, 2020年4月16日-17日.

京都大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 講義「量子化学II」, 2020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-2022年3月.

#### B-9) 学位授与

白男川貴文, 「Theoretical Study on the Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems」, 2021年3月, 博士(理学).

金澤悠紀, 「Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA Bases」, 2020年3月, 博士(理学).

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博(2020年-2022年).

二国間交流事業共同研究(日本-ノルウェー), 「錯体超分子構造体の理論化学」, 江原正博(2019年-2021年).

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-2021年).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」(代表: 君塚信夫), 江原正博(研究分担者)(2020年-2024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」(代表: 田中庸裕), 江原正博(研究分担者)(2012年-2021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）

伊藤 暁（助教）  
谷本 勝一（特任研究員（IMS フェロー））  
山内 仁喬（大学院生）  
宮澤 和久（大学院生）  
福原 大輝（大学院生）  
川口 律子（事務支援員）

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) 赤外自由電子レーザーにより A $\beta$  アミロイド線維が破壊される際の水分子の役割
- b) ポリフェノールによるアミロイド  $\beta$ (16-22) フラグメントの凝集阻害効果
- c) COVID-19 ウイルスの RNA 依存性 RNA ポリメラーゼに対する薬剤の作用機構
- d) パーキンソン病を引き起こす  $\alpha$  シヌクレインフラグメントの凝集初期過程の解明

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  $\beta$  (A $\beta$ ) ペプチドが凝集してできたアミロイド線維が原因で発症すると言われている。我々は赤外自由電子レーザーを照射して A $\beta$  のアミロイド線維を破壊する非平衡分子動力学シミュレーションを行った。その結果、水分子がタンパク質凝集体を破壊する新たなメカニズムを発見した。アミロイド線維中の C=O と N-H が形成する分子間水素結合は、レーザーパルスが照射されるたびに切断される。しかし、これらの結合は多くの場合その照射後に自然に再形成される。だが、C=O と N-H の間にたまたま水分子が入り込むと、水素結合の再形成が阻害されてしまう。規則的に並んでいる水素結合にとってそのような場所は欠陥となり、そこから分子間  $\beta$  シートの全ての水素結合が切断される。このような水分子の役割は、他の既知のメカニズムとはまったく異なるものである。さらに、レーザーでアミロイド線維を破壊すると  $\alpha$  ヘリックス構造が多く形成されることも発見し、その理由も突き止めた。
- b) ポリフェノールには A $\beta$  ペプチドの凝集を阻害する効果があり、アルツハイマー病に対する薬剤候補分子として注目されている。A $\beta$  の凝集する効果が特に高いポリフェノールとしてミリセチンとロスマリン酸が知られている。我々は A $\beta$  ペプチドのフラグメントである A $\beta$ (16-22) ペプチドとこれらのポリフェノールを含む系の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 $\beta$ (16-22) ペプチドの 22 番目のグルタミン酸 (Glu22) と 16 番目のリジン (Lys16) が最も高い確率でポリフェノールと結合することを見出した。A $\beta$ (16-22) ペプチドは凝集する際に Glu22 のカルボキシル基と Lys16 のアミノ基との間の静電引力により反平行  $\beta$  シートを形成する。我々のシミュレーション結果から Glu22 や Lys16 の側鎖にミリセチンやロスマリン酸が結合することで A $\beta$ (16-22) ペプチド同士の凝集が抑制されることが分かった。
- c) 新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) に対する治療薬として現在レムデシビルやファビピラビル (商品名アビガン) が注目されている。これらは COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼに対する RNA 複製阻害剤として機能することが期待されている。RNA ポリメラーゼは通常アデノシン三リン酸 (ATP) などのヌクレオチドを取り込んで RNA

- を複製する。レムデシビル、ファビピラビルは ATP などと競合して RNA ポリメラーゼに取り込まれて RNA の複製を阻害する。我々はこれらの薬剤や ATP を RNA ポリメラーゼの周辺に 100 個配置した分子動力学シミュレーションを実行した。その結果、どの薬剤や ATP も三リン酸のマイナス電荷が RNA ポリメラーゼの結合サイトにある  $Mg^{2+}$  イオンに引き寄せられて結合することが分かった。また、RNA ポリメラーゼには結合サイトに向かって複数のリジンがー列に並んでおり、このリジンのプラス電荷が「バケツリレー」のように薬剤や ATP を結合サイトに運んでいることも発見した。今回の発見により RNA ポリメラーゼによる効率的なリガンド認識の仕組みを解明した。この成果は NHK ニュースでも取り上げられた。(2020 年 8 月 31 日 NHK ニュース「スパコンで新型コロナ研究報告」)。
- d)  $\alpha$  シヌクレインは水溶液中で特定の構造を持たない、140 残基のアミノ酸で構成される天然変性タンパク質である。凝集して繊維を形成することでパーキンソン病を引き起こすと言われている。特に  $\alpha$  シヌクレイン繊維形成の核となる領域のフラグメントに着目し、そのフラグメント 2 本に対して定温定圧レプリカ置換シミュレーションを実行した。その結果、 $A\beta$  ペプチドとは異なり、2 次構造を形成せずに分子間  $\beta$  シートを形成することが多いことを発見した。またその理由も明らかにした。

#### B-1) 学術論文

- M. YAMAUCHI and H. OKUMURA**, “Dimerization of  $\alpha$ -Synuclein Fragments Studied by Isothermal-Isobaric Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulation,” *J. Chem. Inf. Model.* **61**, 1307–1321 (2021). DOI: 10.1021/acs.jcim.0c01056
- T. H. D. NGUYEN, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. TOMINAGA**, “Structural Basis for Promiscuous Action of Monoterpenes on TRP Channels,” *Commun. Biol.* **4**, 293 (12 pages) (2021). DOI: 10.1038/s42003-021-01776-0
- K. UCHIDA, T. KITA, M. HATTA, S. G. ITOH, H. OKUMURA, M. TOMINAGA and J. YAMAZAKI**, “Involvement of Pore Helix in Voltage-Dependent Inactivation of TRPM5 Channel,” *Heliyon* **7**, e06102 (10 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06102
- L. LE NGUYEN NGOC, S. G. ITOH, P. SOMPORNPIST and H. OKUMURA**, “Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulations of an Amyloid- $\beta$ (16–22) Peptide and Polyphenols,” *Chem. Phys. Lett.* **758**, 137913 (7 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137913
- T. MIZUKAMI, S. FURUZAWA, S. G. ITOH, S. SEGAWA, T. IKURA, K. IHARA, H. OKUMURA, H. RÖDER and K. MAKI**, “Energetics and Kinetics of Substrate Analog-Coupled Staphylococcal Nuclease Folding Revealed by a Statistical Mechanical Approach,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 19953–19962 (2020). DOI: 10.1073/pnas.1914349117
- H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Molecular Dynamics Simulations of Amyloid- $\beta$ (16-22) Peptide Aggregation at Air-Water Interfaces,” *J. Chem. Phys.* **151**, 095101 (12 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5131848
- S. TANIMOTO, K. TAMURA, S. HAYASHI, N. YOSHIDA and H. NAKANO**, “A Computational Method to Simulate Global Conformational Changes of Proteins Induced by Cosolvent,” *J. Comput. Chem.* **42**, 552 (12 pages) (2021). DOI: 10.1002/jcc.26481
- J. KAMMARABUTR, P. MAHALAPBUTR, H. OKUMURA, P. WOLSCHANN and T. RUNGROTMONGKOL**, “Structural Dynamics and Susceptibility of Anti-HIV Drugs against HBV Reverse Transcriptase,” *J. Biomol. Struct. Dyn.* **39**, 2502–2511 (2021). DOI: 10.1080/07391102.2020.1751715

B-3) 総説, 著書

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Promotion and Inhibition of Amyloid- $\beta$  Peptide Aggregation: Molecular Dynamics Studies,” *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 1859 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/ijms22041859

谷本勝一, 「液体の積分方程式理論による溶媒が生体分子の機能と構造に及ぼす影響の理論的研究」, アンサンブル **23**, 49–54 (2021).

奥村久士, 「アミロイド $\beta$ (16–22) ペプチドの凝集と凝集阻害剤の分子動力学シミュレーション」, シミュレーション **40**, 16–21 (2021).

B-4) 招待講演

**H. OKUMURA**, “Role of water molecules in disruption of protein aggregates observed by non-equilibrium molecular dynamics simulations,” International Symposium “Frontier of structures and dynamics of water by advanced spectroscopic techniques,” The Annual meeting of the Spectroscopical Society of Japan, online, October 2020.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで見る COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼとその阻害薬」, HPCI オープンセミナー 「スーパーコンピュータと COVID-19」, オンライン開催, 2021 年 1 月.

奥村久士, 「アルツハイマー病原因物質の分子動力学シミュレーション」, 金沢大学大学院自然科学研究科公開講演会, 金沢, 2020 年 12 月.

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第 14 回分子シミュレーションスクール, オンライン開催, 2020 年 9 月.

奥村久士, 「COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼと阻害薬候補の分子動力学シミュレーション」, 新型コロナウイルス感染症対応 HPCI 臨時研究課題記者勉強会, オンライン開催, 2020 年 8 月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会名古屋支部役員 (2017–).

分子シミュレーション研究会幹事 (2011–2014, 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, 2020).

日本蛋白質科学会年会若手奨励賞審査委員 (2016–).

日本生物物理学会学生発表賞審査委員 (2020).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所スーパーコンピュータ共同利用委員会委員 (2016–).

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」, 2020 年 12 月.

金沢大学大学院自然科学研究科, 「分子動力学シミュレーション」, 2020 年 12 月.

名古屋市立大学大学院薬学研究科, 客員准教授, 2019 年 4 月–.

## B-9) 学位授与

山内仁喬,「拡張アンサンブルアルゴリズムの開発と応用研究:蛋白質の安定性と凝集」,2021年3月,博士(理学).

## C) 研究活動の課題と展望

- a) アルツハイマー病以外にもタンパク質凝集体が引き起こす病気が知られており,それらのタンパク質凝集体に赤外自由電子レーザーを照射し治療に役立てようとする試みがある。そこで次にハンチントン病などのポリグルタミン病の原因であるポリグルタミン鎖に対してレーザー照射する非平衡分子動力学シミュレーションを行う。その破壊過程をA $\beta$ アミロイド線維の場合と比較,議論する。
- b) れまでにA $\beta$ (16-22)ペプチド1本とポリフェノールの全原子レプリカ置換分子動力学シミュレーションを行ったが,今後は複数本のA $\beta$ (16-22)ペプチドとポリフェノールのシミュレーションを行う。このシミュレーションを通じて実際にポリフェノールが凝集を阻害するメカニズムを解明する。
- c) 全長のA $\beta$ ペプチド(40および42残基)を32本水溶液中に配置した巨大系の分子動力学シミュレーションを行っている。これはA $\beta$ ペプチドに関する世界最大のシミュレーションである。このシミュレーションを通じて,単量体 $\rightarrow$ 二量体 $\rightarrow$ 三量体 $\rightarrow$ 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。
- d)  $\alpha$ シヌクレインの凝集には細胞膜との結合が重要である。そこで $\alpha$ シヌクレインのN末領域が細胞膜に結合する過程を分子動力学シミュレーションで解明する。数種類の細胞膜についてシミュレーションを行い, $\alpha$ シヌクレインが結合しやすい細胞膜とそうでない細胞膜の特徴とその理由も明らかにする。

岡崎圭一(特任准教授(若手独立フェロー))(2016年6月1日~2020年11月30日)  
(准教授)(2020年12月1日着任)

MAHMOOD, Md. Iqbal (特任研究員)  
JAUNET-LAHARY, Titouan (特任研究員)  
千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 分子モーターの1方向性運動モデル推定手法開発とキチナーゼへの応用
- b) トランスポーター  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiporter のイオン輸送メカニズムの解明
- c) F-BAR タンパク質 Pacsin1 が引き起こす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) 分子モーターは、生体内でATP加水分解エネルギーなどの化学エネルギーを消費して、1方向性の運動をするタンパク質である。その作動原理を解明するため、分子モーターの運動を直接観察する実験手法である1分子観察が用いられてきた。しかし、化学エネルギーの消費、つまり化学状態の変化、がどのようにして分子モーターの1方向性の運動を生み出しているのかについては、まだよく分かっていない。我々は、分子モーターの運動を、化学状態に応じて切り替わる自由エネルギープロファイル上の拡散運動であると考え、通常1分子観察では観測されない化学状態を「隠れた」状態として隠れマルコフモデルによってモデル化した。そして、ベイズ推定の枠組みで、化学状態依存的自由エネルギープロファイル、拡散係数、状態間遷移速度定数を推定する手法を開発した。この手法を、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キチナーゼに応用した。その結果、キチナーゼは、まず、比較的低い自由エネルギー障壁を超えてブラウン運動することで糖鎖を触媒サイトに引き込み、糖鎖の加水分解反応と生成物解離により自由エネルギープロファイルが切り替わることで、1方向性運動を実現していることが分かった。
- b) ナトリウムイオンとプロトン細胞の内外で交換するトランスポーター  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiporter (交換輸送体) 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、イオン結合サイトの交互アクセスの際の構造変化ダイナミクスを、遷移パスサンプリング手法を用いたMDシミュレーションにより明らかにした。膨大なシミュレーションデータから詳細なメカニズムを調べるために、マルコフ状態モデルによる解析を行った。その結果、安定状態・中間状態を同定して、その間の遷移の時定数を明らかにした。
- c) 細胞膜は、多種多様なタンパク質と相互作用して、ダイナミックに変形する。例えば、エンドサイトーシスなどで見られるように一部切り離されて袋状構造(ベシクル)を作って細胞内外の物質輸送に使われる。このような細胞膜変形に関わるタンパク質の一つがF-BARタンパク質であり、その中でもPacsin1というものに我々は注目した。従来の粗視化分子モデルでは、タンパク質構造を保持させるために弾性体ネットワークモデルを用いるが、このモデルでは大きな構造変化が記述できない。そこで、我々は、タンパク質折り畳みでよく用いられる郷モデルに置き換えることで、大きな構造揺らぎを再現するGö-MARTINIモデルの開発を行った。

B-1) 学術論文

**J. WARNAU, D. WÖHLERT, K. OKAZAKI, Ö. YILDIZ, A. P. GAMIZ-HERNANDEZ, V. R. I. KAILA, W. KÜHLBRANDT and G. HUMMER**, “Ion Binding and Selectivity of the Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> Antiporter MjNhaP1 from Experiment and Simulation,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 336–344 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08552

**K. OKAZAKI, A. NAKAMURA and R. IINO**, “Chemical-State-Dependent Free Energy Profile from Single-Molecule Trajectories of Biomolecular Motors: Application to Processive Chitinase,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 6475–6487 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02698

**Y. MORI, K. OKAZAKI, T. MORI, K. KIM and N. MATUBAYASI**, “Learning Reaction Coordinates via Cross-Entropy Minimization: Application to Alanine Dipeptide,” *J. Chem. Phys.* **153**, 054115 (8 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0009066

**M. I. MAHMOOD, A. B. POMA and K. OKAZAKI**, “Optimizing Gō-MARTINI Coarse-Grained Model for F-BAR Protein on Lipid Membrane,” *Front. Mol. Biosci.* **8**, 619381 (10 pages) (2021). DOI: 10.3389/fmolb.2021.619381

B-3) 総説, 著書

岡崎圭一, 「分子シミュレーションによる Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換輸送体のメカニズム解明と輸送速度を上げる改変」, *生物物理* **60(2)**, 102–104 (2020). DOI: 10.2142/biophys.60.102

B-4) 招待講演

**K. OKAZAKI**, “Curvature induction and sensing of the F-BAR protein Pacsin1 on lipid membranes via molecular dynamics simulations,” 第58回日本生物物理学会年会, オンライン開催, 2020年9月.

岡崎圭一, 「分子モーターの1方向性運動モデルの新規推定法の開発——キチナーゼへの応用」, 第10回分子モーター討論会, オンライン開催, 2020年11月.

**K. OKAZAKI**, “Mechanism of Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> antiporter from transition path sampling and engineering of a faster transporter,” *Frontiers of Computational Physics from meV to MeV*, 金沢大学(オンライン開催とハイブリット), 2020年12月.

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学会幹事(分子シミュレーションスクール担当) (2021).

分子シミュレーションスクール世話人 (2016–2020).

学会誌編集委員

日本生物物理学会「生物物理」会誌編集委員 (2021).

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).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト, 「全身性代謝制御機構解明のための *in vivo* 微量必須栄養素イメージング法の開発」(代表者: 中島健一郎), 岡崎圭一(研究分担者) (2018年–2020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求する研究を進めている。本年はこれまで、分子モーターの1方向性運動モデル推定手法開発、遷移パスサンプリングから反応座標を決める手法開発、さらに、Gō-MARTINIというタンパク質による細胞膜変形を記述する粗視化モデル改良についての論文をそれぞれ出版することができた。さらに、トランスポーター  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  antiporter によるイオン輸送についての詳細な解析などに取り組んでいるところである。

## 石田 干城 (助教) (2004年11月1日着任)

川口 律子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論化学, 計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 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
- 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) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内中の細胞壁の基本骨格部分を成す高分子セルロースを炭水化物へと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。量子化学計算と分子動力学シミュレーションを用いた研究から, イオン液体中でのセルロースの溶解・分解過程を分子レベルで明らかにした。具体的には, 陰イオンによる分子内水素結合の分断によりセルロース鎖の剛性が弱くなることで陰イオンの高分子セルロース中への侵入が起こり, 続いて分子間水素結合の分断が陰イオンにより促進されることが明らかになった。一方, 陽イオンはセルロース鎖中のグルコース環上周辺に存在し, ファンデルワールス力によるグルコース環との相互作用によってセルロース鎖の溶解に寄与していることも明らかにした。これらの研究成果は学術論文としてまとめられ, 学術雑誌, *The Journal of Physical Chemistry*, に掲載された。(*J. Phys. Chem. B* **124**, 3090–3012 (2020)) 現在は, さらにセルロースの分解に適したイオン液体の選定を分子レベルから可能にすることを目標とした研究へと発展させ, 続けている。具体的には, まず実験研究の結果をもとにセルロースの分解に適したイオン液体を選定し, 量子化学計算を用いてイオン液体の力場の設定を行った。続けて, 新たに設定された力場を用いて分子動力学シミュレーションを実行した。計算結果より, 陽・陰イオンの種類が異なると, 高分子セルロース内の疎水性領域と親水性領域でのセルロース鎖間へのイオン分子の侵入過程にも違いが生じることが分かった。さらにこの違いがイオン分子のセルロース鎖の溶解・分解過程にも影響を及ぼしていることが明らかになった。また, 現在はさらにセルロースの溶解・分解過程に対する温度効果についてシミュレーションによる研究を進めているところである。
- b) 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た研究を計画し, 進めている。具体的には, イオン液体中の構造解析から出発して研究を進めている。まず, 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行った。計算結果より, 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, このことが構造不均一性の原因を解く鍵となる可能性があ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が, 室温においても現れることを明らかにした。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) これまでに提案・改良を行ってきた溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する時間依存形式の解析方法を色素分子中の光励起による電子移動反応の研究に応用した。この研究により, 励起状態での超高速電子移動反応と溶媒和過程に関してフェムト秒オーダーでの解析が可能になった。今年度は光励起によって引き起こされる電子移動と

エネルギー移動についてベタイン色素の問題へと適用し、溶媒効果の研究へと発展させた。現在、研究成果をまとめ、学術論文として投稿準備中である。

B-1) 学術論文

**T. ISHIDA**, “Theoretical Investigation of Dissolution and Decomposition Mechanisms of a Cellulose Fiber in Ionic Liquids,”  
*J. Phys. Chem. B* **124**, 3090–3102 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11527

## 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~2021年3月31日)\*)

千葉 史朱香(事務支援員)

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) 有機太陽電池における界面配向と電荷移動状態の相関の解析
- c) 非フラーレン系アクセプター太陽電池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) 有機半導体の電子物性の予測は合理的な材料開発のために必要不可欠である。本年度は、本グループで開発を行ってきた大規模電子状態計算手法を非局在化した励起状態に計算できるように拡張した。具体的には、GW/Bethe-Salpeter equation (BSE) 法, フラグメント分子軌道 (FMO) 法, 励起子モデルを組み合わせることにより、分子集合体の非局在化した励起状態を効率的に計算できる手法の開発に成功した。
- b) 電子ドナー／電子アクセプター界面の電子状態は界面のモルフォロジーや分子配向に依存するため、界面構造を適切に制御することが電荷分離の高効率化に必要である。そこで、本研究では face-on 配向と edge-on 配向のペンタセン／C<sub>60</sub> 界面を作成し電子状態計算を行うことにより、界面で形成される電子状態 (CT) 計算と界面配向の相関を解析し、特に電荷分離に関与する lowest CT 状態と光吸収に寄与する bright CT 状態に着目した。face-on 配向では、lowest CT 状態と bright CT 状態の両方が局在化している。一方、edge-on 配向では lowest CT 状態は局在化しているが、bright CT 状態が非局在化している。本研究により、電荷の非局在化を生かした太陽電池を設計するためには、界面分子を edge-on 配向に制御することが重要であることがわかった。
- c) 近年、フラーレン以外の分子を電子アクセプターに用いる試みが進められており、エネルギー変換効率が上昇が続いている。エネルギー変換効率が大きくなるのは、電荷再結合に伴うエネルギーロスを抑えつつ、電荷分離が効率的に起きるためである。しかし、なぜ非フラーレン系で効率的な電荷分離と電荷再結合の抑制が両立できるかはわかっていない。そこで、ペンタセン／C<sub>60</sub> とペンタセン／C8-PTCDI に対して電子状態計算を行い比較することにより、非フラーレン系太陽電池に特有の性質を解明した。本グループで開発した手法により解析を行った結果、ペンタセン／C8-PTCDI 系では光吸収により形成される励起電子より非局在化しているため、励起子束縛エネルギーと再配置エネルギーが減少することを明らかにした。これらはそれぞれ、電荷分離の効率化と電荷再結合の抑制に関与しており、非フラーレン太陽電池特有の性質であるといえる。

B-1) 学術論文

**T. FUJITA, Y. NOGUCHI and T. HOSHI**, "Revisiting the Charge-Transfer States at Pentacene/C<sub>60</sub> Interfaces with the GW/Bethe-Salpeter Equation Approach," *Materials* **13**, 2728 (15 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13122728

B-3) 総説, 著書

**T. FUJITA**, “First-Principles Investigations of Electronically Excited States in Organic Semiconductors,” in *Organic Solar Cells*, Springer; Singapore, pp. 155–193 (2021). DOI: 10.1007/978-981-15-9113-6\_7

**T. FUJITA and T. HOSHI**, “FMO-Based Investigations of Excited-State Dynamics in Molecular Aggregates,” in *Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method*, Springer; Singapore, pp. 547–566 (2021). DOI: 10.1007/978-981-15-9235-5\_27

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会評議員 (2020–).

学会誌編集委員

理論化学会誌「フロンティア」編集委員 (2019–).

その他

量子化学スクール世話人 (2016–2021).

有機固体若手の会世話人 (2018–2019).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「第一原理計算による光励起物性予測と有機光電子材料への応用」, 藤田貴敏 (2019年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

今後の研究計画として, (i) 第一原理計算をベースとしたデバイス特性予測手法の開発と, (ii) FMO法とデータ科学的手法の連携を遂行していく。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。開発した手法を太陽電池系に適用することにより, エネルギー変換効率を上昇させるための分子設計の指針を得る。(i)では, 我々が開発を行ってきたFMO法と量子ダイナミクス法を組み合わせ手法に分子接合理論の考え方を取り入れることにより, FMO法から電流–電圧曲線などを予測できる手法を開発する。(ii)では, フラグメント間の様々な記述子に対してデータ科学的手法を用いて解析することにより, 分子集合体の構造に関する特徴量と光電子物性の特徴量との相関関係を抽出できる手法を開発する。

\*) 2021年4月1日量子科学技術研究開発機構主幹研究員