

4-4 理論・計算分子科学研究領域

理論分子科学第一研究部門

齊藤 真司（教授）（2005 年 10 月 1 日着任）

甲田 信一（助教）

TANG, Zhiye（助教）

KUMAR, Shubham（特任研究員）

ZHU, Zhe（大学院生）

鶴間 稜平（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) 生体機能ダイナミクスの理論研究：天然光合成系における効率的励起エネルギー移動
- b) 凝縮系ダイナミクスの理論研究：顕著な構造変化を伴わない過冷却液体の運動の遅延化
- c) 凝縮系ダイナミクスの理論研究：揺らぎエネルギー障壁を越える反応・拡散過程

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体機能ダイナミクスに関する研究として，高等植物の光化学系 II の光捕集アンテナ複合体 LHCII における励起エネルギー移動（EET）の解析を進めている。LHCII 中の EET の解明には，クロロフィル（Chl）分子の励起エネルギーやその揺らぎ（スペクトル密度）の知見が不可欠である。最近，我々は TDDFT 計算におけるパラメータの調整を行い，異なる誘電率をもつ複数の溶液中での Chl 分子の励起エネルギーを適切に記述することに成功した。さらに，これらの適切な電子状態計算の結果を再現する分子動力学（MD）計算における Chl 分子のパラメータの開発にも成功し，LHCII 中の Chl 分子の吸収スペクトルなどの実験結果を再現できることを確認した。これらの成果に基づき，現在，LHCII における励起エネルギー移動がどのように起こっているかについて解析を進めている。
- b) 凝縮系ダイナミクスに関する研究として，温度低下による過冷却液体のダイナミクスの遅延化の分子起源の解明に取り組んでいる。過冷却液体状態は，構造的には通常の液体状態と類似しているが，ダイナミクスに関しては，液体状態のものに比べ著しく遅いという特徴をもつ。液体から結晶への変化のような顕著な構造変化を伴わない過冷却液体の運動の遅延化の機構解明は，凝縮系物理学における長年の課題の一つである。我々は，反応理論において提案された「動的乱れ」の概念に基づき，過冷却水における運動の遅延化における分子機構を明らかにした。これらの成果に基づき，現在，水以外の過冷却液体やシリカなどの粘性液体の遅延化機構について解析を進めている。
- c) 凝縮系ダイナミクスに関する研究として，拡散過程における揺らぎの影響に関する課題にも取り組んでいる。化学的および物理的性質が非常に似ている軽水と重水の分離は，極めて困難であることが知られている。最近，京都大学の北川特別教授らが開発した多孔質配位高分子により，従来にない高効率で同位体水の分離が可能であることが示された。しかし，その同位体水の分離機構については未だ解明されていない。そこで，北川グループとの共同研究として，実験を反映した理論モデル系を構築し，実験で見出された質量比を超える拡散係数の比の分子機構について解析を進めている。

B-1) 学術論文

A. CHANDRA, S. SAITO and A. CHANDA, “Effects of Cations on the Structure, Dynamics and Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy of Liquid/Vapor Interfaces of Aqueous Solutions of Monovalent and Divalent Metal Nitrates,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27**, 6154–6167 (2025). DOI: 10.1039/D4CP04413D

Z. ZHU, M. HIGASHI and S. SAITO, “Development of Molecular Dynamics Parameters and Theoretical Analysis of Excitonic and Optical Properties in the Light-Harvesting Complex II,” *J. Chem. Theory Comput.* **21(1)**, 413–427 (2025). DOI: 10.1021/acs.jctc.4c01214

S.-I. KODA and S. SAITO, “Flat-Bottom Elastic Network Model for Generating Improved Plausible Reaction Paths,” *J. Chem. Theory Comput.* **20(16)**, 7176–7187 (2024). DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00792

S. SAITO, “Unraveling the Dynamic Slowdown in Supercooled Water: The Role of Dynamic Disorder in Jump Motions,” *J. Chem. Phys.* **160(19)**, 194506 (2024). DOI: 10.1063/5.0209713

R. MALIK, S. SAITO and A. CHANDRA, “Effect of Counterions on the Structure and Dynamics of Water near a Negatively Charged Surfactant: A Theoretical Vibrational Sum Frequency Generation Study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26(24)**, 17065–17074 (2024). DOI: 10.1039/D4CP00537F

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Exploring the molecular origins of water’s anomalies and slow dynamics,” Korea-Japan Molecular Symposium, Pusan (Korea), June 2024.

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 (2022–2024).

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

Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS2025) 組織委員 (2022–2025).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員会委員 (2023–).

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) 大学等での講義, 客員

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2025年3月.

B-9) 学位授与

ZHU, Zhe, 「Theoretical study of the excitonic properties and excitation energy transfer dynamics in light-harvesting complex II」, 2025年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「高等植物の光捕集アンテナタンパク質における効率的励起エネルギー移動の理論研究」, 齊藤真司 (2021年度–2025年度).

科研費挑戦的研究(開拓),「凝縮系反応・構造力学における動的乱れの解明に向けた理論・計算手法の開拓」, 齊藤真司 (2023年度–2026年度).

科研費若手研究,「シアノバクテリア時計タンパク質振動子の出力分子機構の理論的解明」, 甲田信一 (2022年度–2024年度).

B-11) 産学連携

共同研究, (株)ダイセル,「木質バイオマスの溶解シミュレーションに関わる共同研究」, 齊藤真司 (2022年度–).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、生体分子系の機能および凝縮系のダイナミクスに関する理論研究を進めている。これらの研究に関する展望は、以下の通りである。

生体機能に関するダイナミクスに関しては、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を進める。励起エネルギー移動の分子論的解明には、LHCII系の個々のChl分子の適切な電子状態とダイナミクスの記述が不可欠である。我々は、これらの物理量を適切に記述する方法論の開発に成功し、膜中に存在するLHCIIにおける励起エネルギー移動ダイナミクスの解析を可能にした。今後は、LHCII内の不均一な環境下でのChl分子の励起ダイナミクスを解析し、LHCIIにおける高速なEETダイナミクスの分子レベルでの解明を目指す。これまでに、我々は緑色硫黄細菌のFMOタンパク質における励起エネルギー移動を解析し、各色素分子のエネルギー揺らぎがFMOタンパク質中の効率的な励起エネルギー移動に重要な役割を果たしていることを明らかにしてきた。今後は、LHCIIにおける励起エネルギー移動の解析を進め、LHCIIとFMOタンパク質の励起エネルギー移動を比較し、天然光合成系における励起エネルギー移動の理解を一層深めたい。さらに、バクテリアと高等植物という異なる進化段階における励起エネルギー移動の普遍性および特異性を明らかにしたい。

凝縮系ダイナミクスに関する研究として、構造変化や反応・拡散過程がどのように進行するかについて、研究を進める。構造変化ダイナミクスに関しては、(過冷却)液体における運動の遅延化の分子機構の解明を目指す。液体状態からガラス状態に向かう構造緩和の時間や粘性率の温度依存性に基づき、全ての液体はアレニウス則に従う「strong液体」と、温度低下とともに緩和時間や粘性率が急激に増加し超アレニウス性を示す「fragile液体」に大別される。温度低下に伴う液体の運動の遅延化は一見当たり前の現象に思われる。しかし、異なる温度依存性を持つこれらの液体のダイナミクスの遅延化が、どのような分子機構に由来するのかは凝縮系物理学の長年の課題であり、未だに解明されていない。今後は、異なるfragilityをもつ液体における運動の遅延化がどのように起こるのかについて、体系的な理解の獲得を目指す。また、反応・拡散過程に関する課題として、多孔質配位高分子系による同位体水の高効率分離の分子機構の解明に向けた研究をさらに進める。これらの構造変化・拡散ダイナミクスの研究で明らかになってきたように、揺らぐ環境下では動的乱れや共鳴活性化などにより、反応や構造変化・拡散ダイナミクスが興味深い様相を示す。そこで、これまで物理化学的な研究が進んでいなかったこれらの観点から、揺らぐ環境下における反応や拡散現象に関する研究の展開を目指す。