

VIII 生命物理グループ

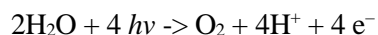
教授 重田 育照
助教 庄司 光男
助教 栢沼 愛
助教 Hessein Assadi
研究員 原田 隆平 (学術振興会特別研究員)
研究員 鬼頭 宏任 (JST PREST さきがけ)
研究員 佐藤 竜馬
研究員 Bui Thi Kieu My
研究員 Gao Xichan
学生 大学院生 4 名、学類生 2 名

研究の概要

生命物理学研究グループでは、生体内で重要な働きをしている蛋白質と核酸に注目し、その原子レベルでの特異的機能を理論的に解明することを目的としている。平成 29 年度は、光合成酸素発生中心(PSII-OEC)の反応機構 (主に庄司助教)、地球外環境における有機分子の生成・分解機構の解明 (主に栢沼助教)、分子動力学シミュレーションによるナノキューブ形成機構(主に原田研究員)、三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョンの理論的研究 (主に佐藤竜馬研究員)、シングレットフィッシュン過程の理論研究(主に鬼頭研究員)、ナトリウム含有遷移金属酸化物の物性解明 (主に Assadi 助教)、GaIn 表面上のアモンニア分解と窒素結合過程の第一原理解析 (主に My 研究員)、ジアリルエタン誘導体の MM および QM 計算(おもに Gao 研究員)について大きな進展があった。

【1】 光合成酸素発生中心(PSII-OEC)の反応機構

光合成は光エネルギーを化学エネルギーに効率的に変換するシステムであり、生命が約 3 億年かけて洗練させてきた優れた化学反応系である。光合成反応は巨大な蛋白質複合体内で行われ、一連の化学反応：光捕集、電子伝達、ATP 生成と糖生成が行われる。電子伝達を担う光化学系 II では水を分解し、酸素分子を発生する以下の反応を触媒している。



この反応では化学的に安定な水から電子を引き抜いて(酸化して)いる事から分かるように、極めて難しいため、多くの反応制御がなされている。そのため、これらの反応機構を明らかにする事は、生化学的重要性のみならず人工光合成の有益な設計指針を与えるものと期待される。我々は、量子古典混合計算法(QM/MM)を用いて、PSII-OEC の重要な反応中間体の電子状態、及び反応機構について理論解析を実施した。具体的には、酸素-酸素結合形成がなされる $\text{S}_3 \rightarrow \text{S}_0$ 過程にける、可能な反応機構を検討し、新たな O-O 結合形成反応経路を見つけた。本反応では、Mn クラスタから Yz ラジカルへの電子移動が O-O 結合形成の反応の引き金となる。これまでの機構と区別するため、Non-adiabatic one-electron transfer (NA-OET) 機構と命名して反応機構を詳細に調べた。他にも S_2 , S_3 状態での Mn_4Ca クラスタの特長的構造変化について電子状態から理論解析を行った。

また、 $S_4 \rightarrow S_0$ 過程の反応機構の解析及び、これまでの反応経路解析法を元に独自の自動経路探索法(GLAS)を考案した。今後は、GLAS 法を PSII や他の酵素系に適用し、実証と改良を行っていく予定である。GLAS は Python プログラムで実装しているので、高い拡張性が有る。その為、並列化と種々のルーチン(構造最適化)の高速化を図る。京コンピュータや OFP, COMA での実行も今後実施していきたい。

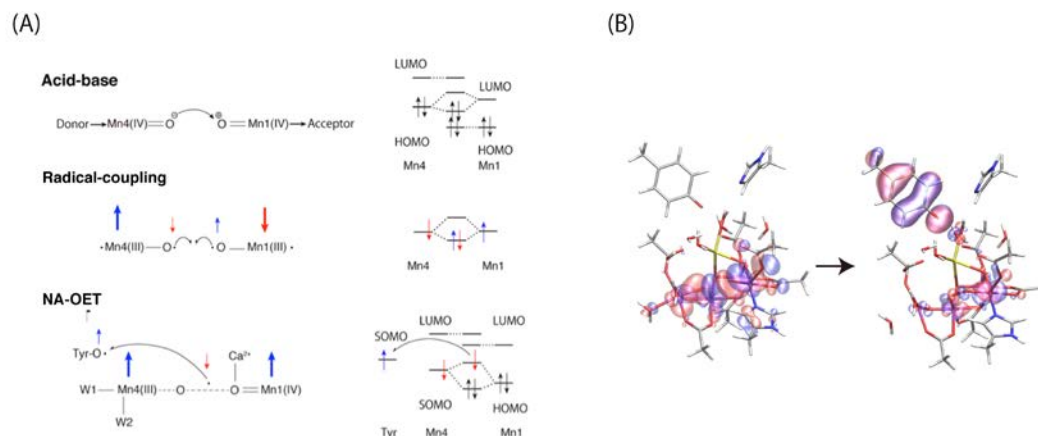


図 1. (A)PSII-OEC における 3 つの O-O 結合形成経路

(B)NA-OET 機構における β 電子の移動 (遷移状態近傍での β HOMO の変化)

【2】 地球外環境における有機分子の生成・分解機構の解明 (栢沼)

(1) ヒダントインを経由するグリシン生成機構の解明

宇宙空間におけるアミノ酸生成機構として、アミノアセトニトリルから Bücherer-Bergs 反応によりヒダントインが生成し、ヒダントインが加水分解されてグリシンが生成する経路(図 1)を、密度汎関数法(DFT、Density Functional Theory)により解析した。触媒

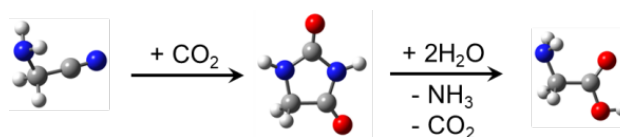


図 2-1. アミノアセトニトリルからヒダントインを経てグリシンが形成する反応機構

となる水分子を 2 個考慮した場合、最大反応障壁は 160 kJ/mol 減少したことから、本反応において触媒となる水分子を考慮することが重要であることが示された。しかし、反応障壁は依然として高く、この反応は低温の星間空間では起こらず、隕石中など高温環境で起こると考えられる。

(2) メタノールの光解離反応機構の解明

星間空間において重要な有機分子の一つであるメタノールの光解離反応の機構を明らかにするため、時間依存 DFT (TD-DFT) を用いて、ポテンシャルエネルギー曲面の解析および励起状態ダイナミクスシミュレーションを行った。先行研究において、気相中における vacuum ultraviolet (UVU) 照射によるメタノールの光解離反応で水素原子が解離する場合(図 2)、C-H 結合より O-H 結合の方が解離しやすいと報告されていることから、この 2 つの反

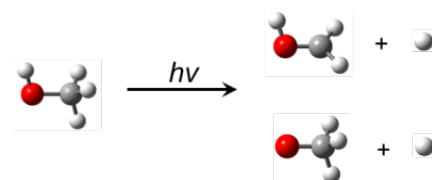


図 2-2. 光照射によるメタノールからの水素原子の解離反応

応経路に注目して解析を行った。その結果、第一励起状態が重要であることが示唆された。

【3】 分子動力学シミュレーションによるナノキューブ形成機構

生体分子に限らず有機分子も自己集合により凝集し、機能を有する分子集合体を形成する。自己集合過程において、単量体間の様々な相互作用を介して多量体を形成するそのメカニズムを解明することは、将来における機能性分子設計の貴重な設計指針となる。本年度は、有機分子が自己集合により形成する6量体の複合体構造であるナノキューブ(1₆)に着目し、その形成機構を分子動力学(MD)シミュレーションにより解析し

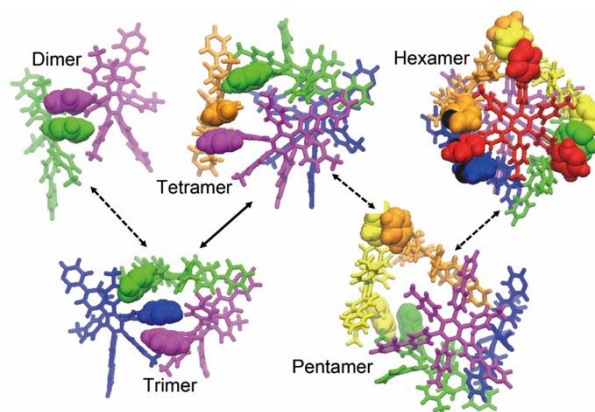


図3 ナノキューブ(1₆)の解離過程

た。計算科学的な問題として、ナノキューブが形成される時間スケールはMDシミュレーションで追跡可能な時間スケールとして遥に長時間スケールであり、通常のMDシミュレーションでは抽出することが極めて困難である。また、その形成機構は確率的であるため不確定性が常に伴うレアイベントであり、長時間のMDシミュレーションが実現したとしても、確実に抽出することが出来る保証がない。そこで、ナノキューブ形成機構を抽出するために、本来、生体分子の機能発現に関係する長時間の構造変化を抽出するために開発した構造探索法である Structural dissimilarity sampling (SDS)を有機分子の自己集合過程に適用した。SDSは、お互いに構造類似性が低い初期構造を選択し、短時間のMDシミュレーションで構造探索を繰り返していくことで可能な限り重複を避けた効率的な構造探索を実現し、生体分子のレアイベントを抽出する目的で開発された。本研究では、ナノキューブ(6量体)を初期構造とし、探索構造を多次元空間における高次元ベクトルとみなし、探索構造間の内積を定義することで構造類似性を表現した。具体的には、探索構造間の内積が小さい初期構造を選択し直し、短時間MDシミュレーションをリスタートしていくことで、ナノキューブ構造を逐次的に解離させることに成功した。具体的には、サイクルあたり25個の初期構造を探索構造間の内積を参照にして選択し、初期構造あたり100psの短時間MDシミュレーションをリスタートさせることで構造探索を繰り返した。

図3にSDSを適用することで得られたナノキューブの解離過程を示す。中間体状態として、5量体、4量体、3量体、2量体構造が存在し、各々の中間体構造において芳香族環のスタッキングやメチル基間の疎水性相互作用を介して準安定状態として安定的に存在していることが明らかになった。今後は、本研究により得られた詳細な解離機構の知見を機能性有機分子設計へ応用していく予定である。

【4】 三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョンの理論的研究

低エネルギーの光を高エネルギーの光に変換する技術としてフォトン・アップコンバージョン(UC)が知られている。近年、三重項-三重項消滅(TTA)を利用したUCに注目が集まっている。現在、太陽光を利用した技術は多く開発されているがそれらの技術は太陽光に多く含まれている赤外・近赤外領域の光を利用できていない。そこでTTA-UCを用いて赤外・近赤外領域の光を可視・紫外領域の光へ変換することでこれまで以上の反応効率を実現できると期待されている。

本年度は、溶液系における9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)およびその誘導体(C_n-sDPAs)に対して分子動力学(MD)計算および量子化学計算を用いてその反応機構を調べた。TTAは二つの三重項状態の分子が接近した際にそれぞれの分子から電子が移動することで反応が進行する。本研究では、それぞれの分子の二量体モデルに対してフラグメント分子軌道(FMO)法および

FMO-linear combination of molecular orbitals (FMO-LCMO) 法を用いて電子の移動速度を算出した (図 4)。その結果、従来用いられている DPA よりも新たに提案された Cn-sDPAs のほうが電子移動時間が短いことがわかった。特に分子間距離が離れていてもある程度短い時間で電子が移動できることを示しており、この結果は反応効率の上昇を示唆している。また接近する際の分子配向の依存性についても DPA に比べて Cn-sDPAs は広い範囲で電子移動時間が短いこともわかった。実際、実験によって C7-sDPA が DPA よりも反応効率が高いことが報告されている。

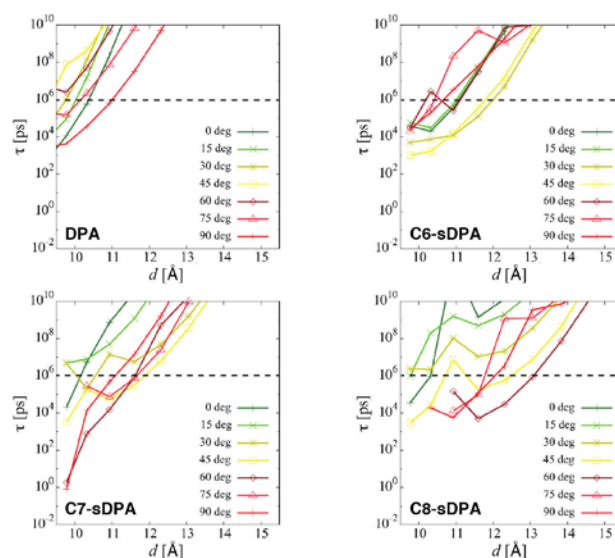


図 4. DPA および Cn-sDPAs の TTA における電子移動時間

今後は溶液系では実用化することが困難であることから固体系の適用が考えられており、固体系における反応機構の解析および高効率を実現できる新たな誘導体を提案する予定である。

【5】 シングレットフィッシュン過程の理論研究

シングレットフィッシュン(SF)とは、一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する現象で、アセン分子結晶で観測される。この現象を利用すると、単一接合太陽電池の持つ約 34%の太陽エネルギー利用効率限界を、最大で約 46%まで改善する可能性が理論的に示されている。そこで、より良いエネルギー変換効率を持つ太陽電池を分子スケールで設計するためには、SF の微視的メカニズムを理解することが重要になる。

本研究では、SF 反応速度の測定値と分子結晶構造データが存在する、9 種類のテトラセン/ペンタセンアトラセン誘導体の分子結晶中の SF 反応に対して、準透熱波動関数に基づくモデルハミルトニアンを構築し、その微視的メカニズムを第一原理的に調べた。代表的な透熱基底変換法として Nakamura & Truhlar の”fourfold-way”法があるが、今回新たに ORMAS-CI 計算を利用した、より計算コストの低い透熱基底変換法を提案し、両者を比較・検討した。

まず、電荷移動励起状態(CT)をヴァーチャルに介した超交換機構によって生成される、局在一重項励起状態(FE)ともつれ合った三重項励起状態(TT)の間の電子的相互作用(SF 相互作用)を、完全活性空間(CAS)-SCF レベルで計算した。その結果、SF 相互作用の計算値は、SF 反応速度の実験値の傾向を再現した。また、適用した二種類の透熱基底変換法は、ほぼ同様の結果を生み出した。次に、動的電子相関の影響を調べるために、擬縮退摂動理論(XMCQDPT2)レベルで SF 相互作用を計算し

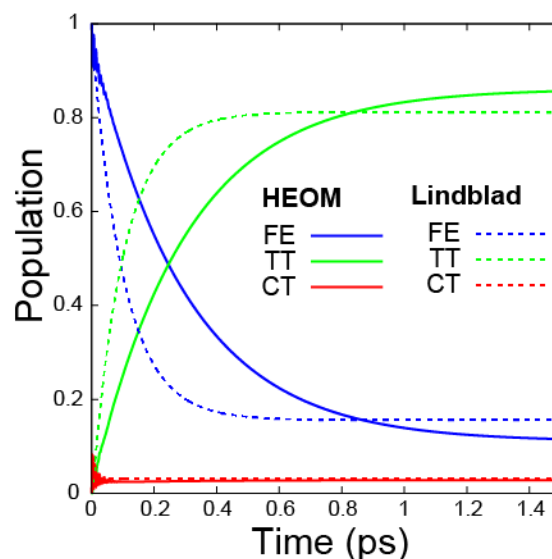


図 5. 量子マスター方程式を用いたペンタセン 2 量体 SF の Population ダイナミクス

た。XMCQDPT2 は、CASSCF が CT 状態のエネルギーレベルを過少評価した場合に、結果を大きく改善することが分かった。

最後に構築したモデルハミルトニアンに量子マスター方程式を適用して、量子散逸効果を考慮した電子状態ダイナミクスシミュレーションを実行した。図 5 は、ペンタセン二量体に対して、マルコフ近似を用いた Lindblad マスター方程式と、非マルコフ効果を考慮した階層方程式(HEOM)を用いた計算結果である。CT 状態をヴァーチャルに使うため、CT 状態に Population を持たず、FE/TT の Population が単一指数関数的に減少/増大する。また図 5 から、マルコフ近似を用いた Lindblad マスター方程式が、HEOM による SF 速度の見積もり約 2.5ps^{-1} を、 6.7ps^{-1} と過大評価することとも分かる。

【6】 ナトリウム含有遷移金属酸化物の物性解析

電気自動車による長距離移動や、再生可能エネルギー源のメガワット貯蔵などの技術確立するためには、高性能なバッテリーが必要となる。従来の Li イオン電荷キャリアに関しては、リチウム資源が希少かつ地球全体に不均一に分布することから、将来的に厳しい制約を受けることが考えられる。一方、Li の代替として Na イオンを用いることも有望であるが、多くの課題が山積している。例えば、Na は Li に比べてイオン半径が大きくイオン化ポテンシャルが小さいため、Na 系陰極ではエネルギー密度が低下する。したがって、Na イオンベースの陰極を Li レベルにするには、あらゆる性能向上メカニズムについて注意深く調整する必要がある。

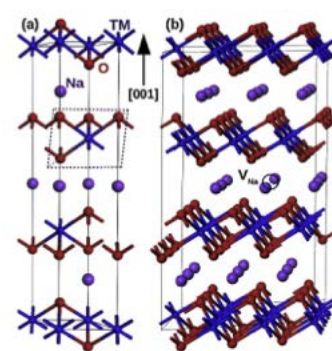


図 6. NaTMO₃ の結晶構造

本研究では、右図の構造を持つ第 4 周期から第 5 周期の遷移金属(TM)を含むナトリウム含有遷移金属酸化物 (NaTMO₃) の密度汎関数計算法によるバンド計算を行い、酸化状態と還元状態のエネルギー差から電極電位を評価した。計算結果より、測定結果のある会に関してはその実測値をよく再現していることを示した。また、TM-O 結合のイオン性よりもむしろ、酸化に伴う TM 周りの酸素配位の歪みとそれに付随する磁気的な交換相互作用が、陰極電位を支配していることを明らかにした。本研究を通じて、従来のイオン化ポテンシャルに基づく物質設計指針に代わる、遷移金属の電子配置とその変化に基づく設計指針を提案した。

【7】 First-principle study of ammonia decomposition and nitrogen incorporation on the GaN surface in Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

We study first-principle total-energy electronic-structure calculations that clarify reaction pathways and corresponding energy barriers for the decomposition of NH₃ and the subsequent N incorporation on the growing GaN surface in Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE). On the contrary to a prevailed picture in the past, we find that the reaction is catalyzed by the presence of the surface. All the calculations have been performed in the density-functional theory with the generalized gradient approximation. We utilize our own code named RSDFT. Reaction pathways and corresponding energy barriers are calculated with the hyper-plane constraint method. After identifying growing surface which is Ga rich in general, we have determined adsorbed structure of NH₃ on the Ga rich surface. On the Ga-rich surface, relatively weak Ga-Ga bonds exist. We have indeed found that the reaction, [NH₃ on GaN] → [NH in GaN] + [H₂ in gas phase],

takes place with the energy barrier of 0.48 eV. After this reaction, N in NH₃ intervenes in the weak Ga-Ga back bond, forming the network of –Ga adatom – N(H) – Ga –. Then we have explored the possible reaction when this configuration is formed at the same Ga-adatom site. We have found a reaction pathway in which two H atoms in the two NH unit get together and desorbed in the gas phase and the remaining N atoms form Ga-N bonds. One of the two N atoms even becomes 4-fold coordinated with neighboring Ga atoms, thus forming a new basic unit constituting the GaN film. The energy barrier for the reaction is found to be lower than 1.5 eV at zero temperature. Evaluating the hydrogen chemical potential at 1300 K in gas phase, we have found that the whole reaction of the formation of GaN unit and the H₂ desorption is highly plausible in GaN MOVPE.

【8】 MM and QM study of photoswitchable molecules, diarylethene derivatives

Recently, molecular photoswitches have attracted enormous attention due to their potential applications in modulating physical and chemical properties of materials upon photoirradiation. Among various photoswitchable molecules, the diarylethene derivatives got special interests, which are capable to be applied in the future optoelectronic devices, such as high capacity optical memories and ultrafast switches. To reveal the properties and the photoinduced transformation mechanism of the diarylethene derivatives, many experiments have been done, however, there is still a long way to achieve this goal. Computer simulations are complementary to experiments. They can provide invaluable insights and give more mechanistic details that cannot be gained by experiments alone. Herein, I concentrate my research on learning the photoinduced reversible morphological transformation of diarylethene derivative through MM and QM methods.

I utilized AMBER99 force field to study the structures and properties of the bilayer system composed of diarylethene derivatives. The calculations were carried out by using AMBER and GROMACS molecular modeling packages. The simulation can get the bilayer structure through AMBER99 force field, the results can be used to do qualitative analysis. It showed that hydrogen bonding and stacking interactions play an important effort in bilayer system, however, due to AMBER99 force field underestimated the stacking interactions, there is an error in thickness bilayer between the calculated result and the experimental value.

Recently, many research about the photochromic mechanism of diarylethene have been done, however, there was some debate about the genuine reaction pathway of photocyclization and photoreversion. One view is that the reaction pathway is completed via the excited S₁ state after the photoirradiation. Another point of view, the reaction path is through the S₁ state to S₂ state and finally returned to S₀ state. I want to find the pathway that occupies a higher possibility. Firstly, I need to find the conical intersections between two excited states. Secondly, I will calculate the reaction energy barriers in different reaction pathway to explain which path occupies a higher possibility.

〈研究論文〉

査読付き論文

1. R. Harada, Y. Shigeta, "Self-Avoiding Conformational Sampling (SACS) Based on Histories of Past Conformational Searches", *Journal of Chemical Information and Modeling* **57**, 3070-3078 (2017). DOI: 10.1021/acs.jcim.7b00573.

2. M. Hada, S. Saito, S. Tanaka, R. Sato, M. Yoshimura, K. Mouri, K. Matsuo, M. Hara, Y. Hayashi, Y. Shigeta, S. Yamaguchi, K. Onda, R. J. D. Miller, "Structural monitoring of the onset of excited-state aromaticity in a liquid crystal phase", *Journal of the American Chemical Society* **139**, 15792–15800 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b08021
3. Y. Sasano, R. Sato, Y. Shigeta, N. Yasuda, H. Maeda, "H-aggregated π -systems based on disulfide-linked dimers of dipyrrolyldiketone boron complexes", *The Journal of Organic Chemistry* **82**, 11166–11172 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.7b02185
4. M. Kayanuma, K. Kidachi, M. Shoji, Y. Komatsu, A. Sato, Y. Shigeta, Y. Aikawa, M. Umemura, "A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment", *Chemical Physics Letters* **687**, 178-183 (2017). DOI: 10.1016/j.cplett.2017.09.016
5. T. Matsui, Y. Shigeta, K. Morihashi, "Assessment of Methodology and Chemical Group Dependences in the calculation of the pK_a Value and Gibbs Energy of a Proton", *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 4791-4803 (2017). DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00587
6. H. Konishi, M. Matsubara, K. Mori, T. Tokiwa, S. Arulmozhiraja, Y. Yamamoto, Y. Ishikawa, H. Hashimoto, Y. Shigeta, H. Tokiwa, K. Manabe, "Controlling CO Generation: Mechanistic Insight into Weak-Base-Catalyzed Generation of Carbon Monoxide from Phenyl Formate and Its Application to Catalytic External-CO-Free Carbonylation at Room Temperature", *Advanced Synthesis & Catalysis*, **359**, 3592-3601 (2017). DOI: 10.1002/adsc.201700751
7. R. Harada, Y. Shigeta, "An Assessment of Optimal Time Scale of Conformational Resampling in Parallel Cascade Molecular Dynamics", *Molecular Simulation* **44**, 206-212 (2017). DOI: 10.1080/08927022.2017.1362696
8. R. Harada, Y. Shigeta, "Dynamic Specification of Initial Structures in Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics (PaCS-MD) Efficiently Promotes Biologically Relevant Rare Events", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **90**, 1236-1243 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.20170177
9. R. Harada, Y. Shigeta, "Temperature-shuffled parallel cascade selection molecular dynamics accelerates the structural transitions of proteins", *Journal of Computational Chemistry (Rapid Communication)* **38**, 2671–2674 (2017). DOI: 10.1002/jcc.25060
10. H. Yotsuji, K. Higashiguchi, R. Sato, Y. Shigeta, K. Matsuda, "Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by the Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior", *Chemistry - A European Journal*, **23**, 15059-15066 (2017). DOI: 10.1002/chem.201702202.
11. R. Harada, Y. Shigeta, "Structural Dissimilarity Sampling with Dynamically Self-Guiding Selection", *Journal of Computational Chemistry* **38**, 1921-1929 (2017). DOI: 10.1002/jcc.24837
12. Y. Shigeta, R. Harada, R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, T. K. M. Bui, A. Sato, A. Kyan, Y. Ishii, M. Kimatsuka, S. Yamasaki, M. Kayanuma, M. Shoji, "Classical Cumulant Dynamics for Statistical Chemical Physics", *Molecular Simulation* **43** (13-16), 1260-1268 (2017). DOI: 10.1080/08927022.2017.1315770
13. Y. Kitagawa, M. Asaoka, Y. Natori, K. Miyagi, R. Teramoto, T. Matsui, Y. Shigeta, M. Okumura, M. Nakano, "Theoretical study on relationship between spin structure and electron conductivity of one-dimensional tri-nickel (II) complex", *Polyhedron* **136**, 125-131 (2017). DOI: 10.1016/j.poly.2017.02.020
14. Y. Ujiie, W. Tanaka, K. Hanaoka, R. Harada, M. Kayanuma, M. Shoji, T. Murakawa, T. Ishida, Y. Shigeta, H. Hayashi, "Molecular Mechanism of the Reaction Specificity in Threonine Synthase: Importance of the Substrate Conformations", *Journal of Physical Chemistry B* **121**, 5536-5543 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02932
15. J. Fujita, R. Harada, Y. Maeda, Y. Saito, E. Mizohata, T. Inoue, Y. Shigeta, H. Matsumura, "Identification of the key interactions in structural transition pathway of FtsZ from *Staphylococcus aureus*", *Journal of Structural Biology* **198**, 65-73 (2017). DOI: 10.1016/j.jsb.2017.04.008
16. Y. Kobayashi, H. Okajima, H. Sotome, T. Yanai, K. Mutoh, Y. Yoneda, Y. Shigeta, A. Sakamoto, H. Miyasaka, J. Abe, "Direct Observation of the Ultrafast Evolution of Open-Shell Biradical in Photochromic Radical Dimer", *Journal of the American Chemical Society* **139**, 6382-6389 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b01598
17. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, T. Yanai, Y. Shigeta, "Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Process of 9,10-diphenylanthracene in Solution", *Chemistry Letters* **46**, 873-875 (2017). DOI: 10.1246/cl.170161

18. R. Harada, Y. Shigeta, "How does the number of initial structures affect the conformational sampling efficiency and quality in Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics (PaCS-MD)?", *Chemistry Letters* **46**, 862-865 (2017). DOI: 10.1246/cl.170207
19. R. Harada, Y. Shigeta, "Efficient conformational search based on Structural Dissimilarity Sampling: Applications to reproductions of structural transitions on Maltodextrin Binding Protein", *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1411-1423 (2017). DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01112
20. R. Yamakado, Y. Ashida, R. Sato, Y. Shigeta, N. Yasuda, H. Maeda, "Cooperatively Interlocked [2+1]-Type π -System-Anion Complexes", *Chemistry A European Journal*, **23**, 4160-4168 (2017). DOI: 10.1002/chem.201605765
21. R. Harada, Y. Takano, Y. Shigeta, "Common folding processes of mini proteins: Partial formations of secondary structures initiate the immediate protein folding", *Journal of Computational Chemistry* **38 (Front Cover)**, 790-797 (2017). DOI: 10.1002/jcc.24748
22. M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, "Large-scale QM/MM calculations of the CaMn_4O_5 cluster in the S_3 state of the oxygen evolving complex of photosystem II. Comparison between water-inserted and no water-inserted structures", *Faraday Discussions* **198**, 83-106 (2017). DOI: 10.1039/C6FD000230G
23. Y. Abe, M. Shoji, Y. Nishiya, H. Aiba, T. Kishimoto, K. Kitaura, "Reaction mechanism of sarcosine oxidase elucidated using FMO and QM/MM methods", *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 9811-9822 (2017), DOI: 10.1039/C6CP08172J.
24. H. Kitoh-Nishioka, K. Welke, Y. Nishimoto, D. G. Fedorov, S. Irle "Multiscale Simulations on Charge Transport in Covalent Organic Frameworks Including Dynamics of Transfer Integrals from FMO-DFTB/LCMO", *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 17712-17726 (2017).
25. A. Sato, Y. Kitazawa, T. Ochi, M. Shoji, Y. Komatsu, M. Kayanuma, Y. Aikawa, M. Umemura, Y. Shigeta, "First-principle study of the formation of glycine-producing radicals from common interstellar species", *Mol. Astrophys.*, **10**, 11-19 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molap.2018.01.002>
26. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, K. Kamada, T. Mizokuro, K. Kobayashi, Y. Shigeta. "Does Inactive Alkyl Chain Enhance Triplet-Triplet- Annihilation of 9,10-Diohenylanthracene Derivatives" *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5334-5340 (2018).
27. R. Sato, R. Harada, Y. Shigeta. "The binding structure and affinity of photodamaged duplex DNA with members of the photolyase/cryptochrome family: A computational study", *Biophys and Physicobiol.*, **15**, 18-27 (2018).
28. R. Harada, Y. Shigeta, "Analyses on Dynamic Ordering of Protein Functions by means of Cascade Selection Molecular Dynamics", *Journal of Computer Chemistry Japan*, **17** 45-46 (2018).
29. R. Harada, Y. Shigeta, "An assessment of optimal time scale of conformational resampling for parallel cascade selection molecular dynamics, *Molecular Simulation*, **44**(3) 206-212 (2018).
30. M H N Assadi, Y Shigeta "Dominant role of orbital splitting in determining cathode potential in O_3 NaTMO_2 compounds" *Journal of Power Sources*, **388**, 1-4 (2018).

査読無し論文

1. Y. Imai, T. Yamamoto, Y. Okano, R. Sato, Y. Shigeta, "Molecular Dynamics Simulation of the Nano-scale Solutal Marangoni Convection", *Asean Journal of Chemical Engineering* **17**, 29-36 (2017).

<卒業研究発表>

1. 石川航平、Cytochrome *c* dimer の構造安定性と物性に関する理論的研究
2. 佐藤雄太、束縛条件下での構造最適化

<修士修了研究発表>

1. 喜屋武茜、テルペンの生成機構の理論研究：ワインラクトン生成の立体選択性

<学位論文>

1. 佐藤皓允、First-Principle Studies on the Origin of Amino Acid Chirality in Interstellar Space

<会議発表>

国際学会招待講演

1. Y. Shigeta, "Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Processes of 9,10- diphenylanthracene and derivatives in solution", 8th *Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 8)*, Dec. 15th-17th 2017, Mumbai, India.
2. Y. Shigeta, "An Enhanced Sampling Method for Searching Conformational Changes of Proteins and Supramolecules", 22nd *International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXII)*, Oct.16th-24th 2017 Hunan Province, P.R. China.
3. Y. Shigeta, "Triplet-triplet Annihilation Processes of 9,10-diphenylanthracene and derivatives in solution", *The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science*, Aug. 8th-11th 2017, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Y. Shigeta, "Simple conformational search methods for understanding biological functions", 10th *China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture*, May 14th-17th 2017, Wuhan, China.
5. M. Kayanuma, M. Shoji, Y. Shigeta, "QM/MM Studies of the Reaction Mechanisms of Metalloenzymes", *International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC2018)*, Mar. 7th-10th 2018, Siem Reap, Cambodia.

一般講演

1. Y. Shigeta, K. Okuno, R. Kishi, M. Nakano, "Theoretical Studies on Nonlinear Optical and Solvatochromism Switches of Diarylethenes" (**Oral**), 12th Phenics International Network Symposium, University of Strasbourg, Strasbourg, France.
2. M. Shoji, Y. Kitazawa, A. Sato, Y. Shigeta, M. Umemura, "A quantum chemical study of the glycine formation reactions in interstellar medium" (**Oral**), *AstroBiology Center international workshop*, Mar. 21st-23rd 2017, Hiroshima University, Hiroshima, Japan.
3. M. Kayanuma, M. Shoji, Y. Aikawa, M. Umemura, Y. Shigeta, "Theoretical study on the photodissociation of methanol in the interstellar medium", *The 28th International Conference on Photochemistry (ICP2017)*, Strasbourg (France), 2017. 7., Poster.
4. Kieu My Bui, Junichi Iwata, Atsushi Oshiyama, Yasuteru Shigeta; "First principle Analyses of ammonia adsorption and desorption on GaN surface", *The 20th Asian workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations*, October 30 – November 1; Nanjing, China.
5. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, Y. Shigeta, "Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Processes of 9,10-diphenylanthracene and derivatives in solution" (**Oral**), 28th *International Conference on Photochemistry*, July 16th-21st, Strasbourg Convention + Exhibition Centre, Strasbourg, France.

国内学会・研究会発表

招待講演

1. Y. Shigeta, "Computational Studies on Tautomerism in Protein Environment ", 第55回生物物理学会シンポジウム「タンパク質科学におけるケトエノール異性」、September 19th-21st 2017、熊本大学黒髭キャンパス、熊本.
2. 庄司光男、"星間空間におけるアミノ酸生成と光不斉化についての量子化学的探究"、天体形成論 ~ 過去・現在・未来~, Sep. 21st 2017, 筑波大学大学会館、つくば.
3. M. Shoji, S. Yamasaki, M. Kayanuma, Y. Shigeta, "Reaction mechanisms of iron-containing proteins elucidated using QM/MM calculations", *The 55th annual meeting of the biophysical Society of Japan*, Sep. 19th 2017, Kumamoto Univ., Kumamoto, Japan.
4. 原田隆平, "生物学的レアイベントを効率的に再現・予測する構造サンプリング手法の開発", 物性研究所スパソコン共同利用 CCMS 合同研究会「計算物質科学の今と未来」 Apr. 4th 2017, 東京大学, Kashiwa, Japan.
5. 原田隆平, "生物学的レアイベントを再現/予測する効率的構造サンプリング手法の開発", 新学術領域「柔らかな分子系」ワークショップ「若手研究者が描く分子理論の未来」 Sep. 14th 2017, 東北大学, Sendai, Japan.
6. 原田隆平, "生物学的レアイベントを再現/予測する効率的構造サンプリング手法の開発", 第3回近電セミナー, Dec. 13th 2017, 電気通信大, Fuchu, Japan.

7. 原田隆平, “タンパク質の機能発現を解明する分子混雑シミュレーション手法およびカスケード型超並列シミュレーション手法の開発”, 第98回日本化学会春季大会 第67回日本化学会 進歩賞 受賞講演, 2018年3月20日(招待講演).
8. 原田隆平, “生体分子シミュレーションによる機能解析と計算生体分子医科学への展開”, 筑波大学計算科学研究センター 計算メディカルサイエンス キックオフシンポジウム 2018年2月26日, 筑波大学計算科学研究センター (招待講演).

その他の発表

1. Y. Shigeta, "Simple conformational search methods for understanding biological functions: Application to conformational changes of GDP bound SaFitZ" (**Poster**), *Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources*, Oct. 2nd-3rd Lund University, Lund, Sweden.
2. Bui Thi Kieu My, Y. Shigeta, J. Iwata, A. Oshiyama, “RSDFTによるGa_N表面反応解析、およびRSCPM_DのGPU実装” (**Oral**), 第2回 CDMSI (ポスト「京」重点課題 (7)) 研究会, July 11th-12th 2017, 東京大学, Tokyo, Japan.
3. Y. Shigeta, "理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御" (**Oral, Poster**), 新学術領域研究「高次複合光応答」第2回領域会議, May 19th-20th 2017, 大阪大学, Toyonaka, Japan.
4. Y. Shigeta, "実空間密度汎関数法に基づくCar-Parrinello分子動力学法のGPGPU実装" (**Poster**), 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の今と未来」, Apr. 3rd-4th 2017, 東京大学, Kashiwa, Japan.
5. Y. Shigeta, "理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御" (**Oral, Poster**), 新学術領域研究「高次複合光応答」第5回公開シンポジウム, Jan. 20th-21st 2017, 大阪大学, Toyonaka, Japan.
6. 庄司光男、村川武志、岡島俊英、重田育照、”銅含有アミン酸化酵素における触媒反応中のプロトン化状態についての理論的解明” (**Poster**), 第17回日本蛋白質科学会年会, Jun. 22nd 2017, 仙台国際センター, 仙台.
7. M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, "Large-scale QM/MM study on the S1 state structures of the oxygen-evolving complex in photosystem II" (**Poster**), *The 67th Japan Society of Coordination Chemistry Symposium*, Sep. 18th 2017, Sapporo Hokkaido, Japan.
8. M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima, K. Yamaguchi, "QM/MM study on the O₂ release mechanism of the oxygen-evolving complex in photosystem II" (**Oral**), *The 55th annual meeting of the biophysical Society of Japan*, Sep. 20th 2017, Kumamoto Univ., Kumamoto, Japan.
9. M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima, K. Yamaguchi, "QM/MM study on a S₄ → S₀ reaction of the Oxygen Evolving Complex in Photosystem II" (**Poster**), *Car-Parrinello Molecular Dynamics in 2017*, Oct. 19th 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.
10. M. Kayanuma, M. Shoji, Y. Aikawa, M. Umemura, Y. Shigeta, "Surface Hopping Simulation on the Photodissociation of Methanol" (**Poster**), CPMD2017 Workshop, 2017. 10., Tsukuba (Japan),
11. M. Kayanuma, M. Shoji, Y. Aikawa, M. Umemura, Y. Shigeta, "Theoretical study on the photodissociation of methanol in the interstellar medium" (**Poster**), *28th International Conference on Photochemistry*, July 16th-21st, Strasbourg Convention + Exhibition Centre, Strasbourg, France.
12. 原田隆平, 重田育照, "生物学的レイアイイベントを再現/予測するタンパク質構造サンプリング手法の開発" (**Poster**), 第17回日本蛋白質科学会年会, Jun. 22nd 2017, 仙台国際センター, Sendai, Japan.
13. 佐藤竜馬、重田育照, "Theoretical Analyses on Triplet-Triplet Annihilation Based Photon Upconversion Mechanism for Solution and Crystal States" (**Poster**), 第5回分子システム科学国際シンポジウム, Dec. 5th-6th 2017, 九州大学, Fukuoka, Japan.
14. 佐藤竜馬、原田隆平、重田育照, "光回復酵素とDASH型クリプトクロムにおける紫外線損傷二本鎖DNAの結合に寄与する因子の特定" (**Oral**), 第55回日本生物物理学会年会, Sep. 19th-21st 2017, 熊本大学, Kumamoto, Japan.
15. 佐藤竜馬、鬼頭-西岡宏任、鎌田賢司、柳井 毅、重田育照, "三重項-三重項消光によるフォトン・アップコンバージョンの高効率化に向けた反応機構の理論的解析" (**Oral**), 第11回分子科学討論会, Sep. 15th-18th 2017, 東北大学, Sendai, Japan.
16. 佐藤竜馬、重田育照, "9,10-ジフェニルアントラセン誘導体の三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョンに関する理論的研究" (**Poster**), 第3回「高次複合光応答」若手の会, Sep. 11th-12th, 晴海グランドホテル, Tokyo, Japan.
17. 佐藤竜馬、鬼頭-西岡宏任、鎌田賢司、溝黒登志子、柳井 毅、小林健二、重田育照, "9,10-ジフェニルアントラセン誘導体の三重項-三重項消光アップコンバージョン過程に対する理論的研究" (**Oral**), 2017年光化学討論会, Sep. 4th-6th 2017, 東北大学, Sendai, Japan.
18. 佐藤竜馬、重田育照, 「三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン機構の理論的解析」 (**Oral, Poster**), 新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」第2回領域会議・第6回若手セミナー, May 19th-20th 2017, 大阪大学, Toyonaka, Japan.

19. Kieu My Bui, Junichi Iwata, Atsushi Oshiyama, Yasuteru Shigeta; "First-principles analysis of ammonia adsorption and desorption on GaN surface"(**Poster**), *The 20th Asian workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations*, Oct. 30th – Nov. 1st, Nanjing, China.
20. Kieu My Bui, Junichi Iwata, Atsushi Oshiyama, Yasuteru Shigeta; "First-principles analysis of ammonia adsorption and desorption on GaN surface"(**Poster**), *The 3rd CDMSI Symposium: Creation of new functional Devices and high-performance Materials to Support next-generation Industries (CDMSI)*, Dec. 5th-6th, 2017, Tokyo, Japan.
21. 鬼頭宏任, "生体系と有機半導体における電荷移動現象の量子化学計算とシミュレーション", 神戸大学大学院システム情報学研究科セミナー, Dec. 27th 2017, 神戸大学.
22. 鬼頭宏任, "シングレットフィッションの理論解析手法の開発"(**Oral**), 第一回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, Dec. 11th 2017, 筑波大学.
23. 鬼頭(西岡)宏任, 佐藤竜馬, 重田育照, "CASSCF法を用いた一重項励起子分裂の電子相互作用計算"(**Oral**), 第11回分子科学討論会, Sep. 15th-18th 2017, 東北大学 川内北キャンパス.
24. S. Yamasaki, M. Shoji, Y. Shigeta, "A QM/MM study on the oxygen-binding structure of alternative oxidase"(**Poster**), CPMD2017, Oct. 18th-20th 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.
25. S. Yamasaki, M. Shoji, Y. Shigeta, "QM/MM study on the oxygen-binding structure of trypanosome alternative oxidase (TAO)"(**Poster**), TGSW-IWP2017, Sep. 25th-27th 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.
26. 山崎笙太郎, 庄司光男, 重田育照, "シアン耐性酸化酵素における酸素分子結合構造についての理論的研究"(**Oral**), 第11回分子科学討論会, Sep. 15th-18th 2017, 東北大学, Sendai, Japan.
27. 木間塚政人, 庄司光男, 重田育照, "分子動力学法を用いた不凍タンパク質と水分子間の相互作用に関する理論研究"(**Poster**), 第11回分子科学討論会, Sep. 15th-18th, 東北大学, Sendai, Japan.
28. Masato Kimatsuka, Mitsuo Shoji, Yasuteru Shigeta, "Molecular Dynamics Studies on Interaction of Anti-Freeze Protein (AFP) with Water Molecules"(**Poster**), TGSW2017, Sep. 20th-22nd, EPOCAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan.
29. Masato Kimatsuka, Mitsuo Shoji, Yasuteru Shigeta, "Molecular Dynamics Studies on the effects of Anti-Freeze Protein (AFP) on ice growth"(**Poster**), CPMD2017, Oct. 18th-20th, EPOCAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan.
30. Masato Kimatsuka, Mitsuo Shoji, Yasuteru Shigeta, "Molecular Dynamics Studies on growth of ice crystal bound by Anti-Freeze Protein"(**Poster**), APCTCC8, Dec. 15th-17th, IIT, Mumbai, India.
31. 喜屋武茜, 栢沼愛, 庄司光男, 重田育照, "ワインラクトンの立体選択的生成機構の理論研究"(**Poster**), 第31回分子シミュレーション討論会, Nov. 29th-Dec. 1st, 金沢商工会議所, Kanazawa, Japan.
32. 常盤恭樹, 庄司光男, 柴田直樹, 樋口芳樹, 片岡邦重, 重田育照, 美齊津文典, "QM/MM法によるビリルビンオキシダーゼにおける構造変化と酸化還元電位に関する理論的研究" (**Oral**), 第7回日本生物物理学会関東支部会, Mar. 13th-14th 2018, 東京大学駒場, Tokyo, Japan.
33. Takaki Tokiwa, Mitsuo Shoji, Naoki Shibata, Yoshiki Higuchi, Kunishige Kataoka, Yasuteru Shigeta, and Fuminori Misaizu, "A Theoretical Study on the T1Cu Site in Bilirubin Oxidase (BOD): Relation between Structural Changes and Redox Potentials" (**Poster**), The 58th Sanibel Symposium, Feb. 18th-23rd 2018, St. Simons Island, Georgia, USA.
34. Takaki Tokiwa, Mitsuo Shoji, Naoki Shibata, Yoshiki Higuchi, Kunishige Kataoka, Yasuteru Shigeta, and Fuminori Misaizu, "QM/MM Study on the T1 Cu site structures and the Redox Potentials in Bilirubin Oxidase (BOD)" (**Poster**), CPMD2017 Workshop, Oct. 18th-20th 2017, EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan.
35. 常盤恭樹, 庄司光男, 柴田直樹, 樋口芳樹, 片岡邦重, 重田育照, 美齊津文典, "ビリルビンオキシダーゼの構造と酸化還元電位に関する理論的研究" (**Oral**), 第11回分子科学討論会, Sep. 15th-18th 2017, 東北大学, Sendai, Japan.
36. M H N Assadi, Y Shigeta, "Effect of Na excess and cation disorder on voltage and capacity of Na_xRuO₃ as Na ion battery cathode" (POSTER) The 42nd Condensed Matter and Materials Meeting of Australia, 30th January to 2nd of March. Wagga Wagga, New South Wales, Australia.

<著書、解説記事等>

1. 岩田潤一, 松下雄一郎, 澤田啓介, 重田育照, 押山 淳, 「実空間差分法による大規模計算: 半導体表面・ナノ構造への応用」、固体物理 (特集号) **52**, 581-591 (**invited**) (2017).
2. T. Baba, K. Kamiya, Y. Shigeta, "Integrated Computational Studies on Mutational Effects of A Nylon-degrading Enzyme", *Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology: Advances in Concepts and Applications*, Progress in Theoretical Chemistry and Physics Vol. **30**, 317-330, Springer (2017). DOI:10.1007/978-3-319-50255-7_19.

＜シンポジウム、研究会、スクール等の開催実績＞

1. 研究会「レア・イベントの計算科学」、志賀基之、藤崎弘士、重田育照、森下徹也、君塚肇、Aug. 28th–30th 2017, 伊豆山研修センター.

＜管理・運営＞

重田育照

物理学類学務委員、広報委員、カリキュラム委員、FD 委員、全学教育会議委員

計算科学研究センター運営委員会委員、人事委員会委員、生命科学研究部門長

＜社会貢献・国際貢献＞

集中講義・海外の大学におけるセミナー

1. 重田育照、「反応量子化学」集中講義、2017 Dec. 10、立教大学大学院理学研究科.
2. 重田育照、「計算化学」集中講義、Nov. 27th–28th 2017、大阪市立大学大学院工学研究科.
3. Y. Shigeta, "A Simple Conformational Sampling Algorithm for Understanding Functions of Biomolecules", 11th Sep. 2017, Institute of Chemistry, Slovakia Academy of Science, Slovakia.
4. Y. Shigeta, "A Simple Conformational Sampling Algorithm for Understanding Functions of Biomolecules", Central European Institute of Technology (CEITEC), 8th Sep. 2017, Masaryk University, Czech.
5. 重田育照、「生物物理学」集中講義、Sep 1st 2017、秋田大学大学院工学研究科.
6. 重田育照、「計算医工学」集中講義、August 3rd–4th, 2017、広島市立大学大学院情報科学研究科.
7. 重田育照、「効率的な構造サンプリング手法の開発と生命機能の解析」、27th 2017、千葉大学理学研究科. 「物性理論」集中講義、June 26th–27th 2017、千葉大学理学研究科.
8. Y. Shigeta, "Efficient Sampling Methods for Rare Event: Applications to Chemistry & Structural Biology", 18th April 2017, Department of Chemistry, Southern California University, USA.

＜講義＞

重田育照、計算物理学 3、物理学類専門科目、秋 ABC

重田育照・庄司光男、生物物理学 I、物理学類専門科目、秋 AB

重田育照、生物物理科学、物理学類専門科目、春 ABC

重田育照、物性理論 I、物理学専攻専門科目、春 ABC

庄司光男、計算物理学 2、物理学類専門科目、春 ABC

＜外部資金＞

【研究代表者】

1. 新学術領域研究「複合光応答」計画研究、重田育照（代表者）（平成 26～30 年度）「実験と理論の協奏的アプローチによる多重スピン励起子変換制御」
2. 若手研究 (A)：庄司光男（研究代表者）（平成 29 年～31 年度）「光化学系 II 酸素発生中心における水分解反応の全反応経路解明」
3. 若手研究 (A)：原田隆平（研究代表者）（平成 28 年～30 年度）「G タンパク質共役受容体におけるシグナル伝達機構の解明」

【分担研究者】

1. Post K 重点課題 7A、重田育照（代表者：押山淳 教授）（平成 28～31 年度）「構成の半導体デバイス」
2. 基盤研究(B)、庄司 光男（代表者：岡島 俊英）（平成 28～31 年度）、「酵素活性中心の構造変化とゆらぎにリンクする触媒反応遷移状態の制御機構」
3. 挑戦的萌芽研究、庄司 光男（代表者：相川 祐理）（平成 28～31 年度）「計算科学によるアストロバイオロジーへの理論的挑戦」

〈受賞〉

1. Y. Shigeta, "22nd QSCP (*Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology*) Promising Scientist Award", Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (CMOA) (2017). Oct. 19th 2017.
2. 原田隆平, 第 67 回日本化学会進歩賞(2018 年 3 月 21 日)
3. R. Sato, R. Harada, Y. Shigeta, 4th *Biophysics and Physicobiology Editors' Choice Award*. "Theoretical analyses on a flipping mechanism of UV-induced DNA damage", *Biophysics and Physicobiology* **13**, 311-319 (2016), The Biophysical Society of Japan (2017). 19th Jul. 2017