

令和元年6月2日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05392

研究課題名(和文) 溶液内擬縮退系に適した多配置型電子状態理論と溶液積分方程式理論の融合と展開

研究課題名(英文) Fusion and development of multiconfigurational electronic state theory and integral equation theory suitable for quasidegenerate systems in solution

研究代表者

中野 晴之 (NAKANO, Haruyuki)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：90251363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：溶液内擬縮退系の化学現象を解明する手法を提供するため、大規模分子の複雑な電子状態計算を念頭に置いた多配置理論の開発、溶液内擬縮退系のための積分方程式理論の開発を行い、これらを総合して用いることにより、生体系や金属系などの溶液中の化学現象に適用した。主な項目は、多参照摂動法の効率的な近似形式、擬縮退摂動論に基づく相対論2成分法の定式化、水溶液中の銅水和錯体の配位構造と励起スペクトル、混合液中のブルッカーメロシアニンのソルバトクロミズムと選択的溶媒和、単糖類とカルボキシベンゼンボロン酸の錯体形成、CBM36の炭水化物結合のイオン依存性、プルシアンブルーナノ粒子のサイズ依存吸着サイト等である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶液内化学過程を分子論的に取り扱う基本的な手法を与えるとともに、触媒化学、生物化学、生物物理など、工業・医療・創薬等を支える基礎的分野への知見を提供した。

研究成果の概要(英文)：We developed multiconfigurational methods applicable to complicated electronic structures of large molecules and integral-equation-theory based methods for quasidegenerate system in solution phase, and applied them to chemical phenomena in solutions including biological and metal systems: Coordination structure and excitation spectra of Cu(II)-water complexes in aqueous solution; Solvatochromism and preferential solvation of Brooker's merocyanine in water-methanol mixtures; Complex formation of p-carboxybenzeneboronic acid with a monosaccharide; Ion dependence of carbohydrate binding of CBM36; Size-dependent adsorption sites in a Prussian blue nanoparticle, etc.

研究分野：化学

キーワード：理論化学 擬縮退系 多配置電子状態理論 液体の積分方程式理論 相対論的電子状態理論

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大規模な系の電子状態は、比較的穏やかな電子状態(単一の電子配置でよく記述される状態)については、密度汎関数法の高度の発展によりここ 20 年程で長足の進歩が見られた。しかし、遷移金属を含み、エネルギー準位が近接する開殻系は準位同士の混合により、本質的に多電子配置状態となる。1990 年代から急速に発展した多参照摂動法は多配置状態の高度な記述を可能にしたが、開殻部分を複数持つ複核錯体の電子状態を記述するには、大きな制限が伴う。完全活性空間(CAS)を有効に扱う密度行列繰込群等によるアプローチとともに、なんらかの、部分(単一の開殻)から全体を構成する電子状態の手法が必須である。また、これとともに、有限温度の溶液内の分子を記述するためには、ポテンシャルエネルギー面の理解では不十分で自由エネルギー面の構築が必要不可欠となる。自由エネルギー面を構築するには、計算量が莫大になってしまうため、電子状態理論を用いた化学反応の研究の大半はいまだにポテンシャルエネルギー面を基に議論することが多い。小分子の自由エネルギー面については、分子シミュレーションを用いた種々の方法とともに、RISM-SCF 法とよばれる優れた手法が溶媒和による自由エネルギー面の構築に成功している。しかしながら、この手法では複雑な分子構造を持たない比較的小分子の溶液内反応に適用性が限られてしまうため、自由エネルギー面を構築するためのより汎用性の高い方法が必要となる。

2. 研究の目的

溶液内あるいは生体内の複核遷移金属錯体などは近接準位が存在し、その結果、擬縮退した複雑な電子状態を呈する。さらに、有限温度の溶液内の分子を記述するためには、ポテンシャルエネルギー面の理解では不十分で自由エネルギー面の構築が必要不可欠となる。本研究では、溶液内の擬縮退した複雑な電子状態の記述法としての多配置型電子状態理論、および、溶液内あるいは生体内などの環境の効果を有効に取り込み、自由エネルギー面を有効に構築する溶液積分方程式理論の手法をあわせ開発し、溶液内の生体系・遷移金属系で、従来の手法では十分に明らかにすることのできない問題に適用することを目的とする。

3. 研究の方法

溶液内擬縮退系の化学現象を解明する手法を提供するため、(1) 大規模分子の複雑な電子状態計算を念頭に置いた多配置理論の開発、(2) 溶液内擬縮退系のための溶液積分方程式理論の開発、を進め、これらを総合して用いることにより、実際に生体系・複核金属系をはじめとする溶液中の化学現象にアプローチするものである。当初は手法の開発を中心とし、1. 大規模分子の複雑な電子状態計算を念頭に置いた多配置理論の開発、2. 擬縮退系の相対論的電子状態理論、3. 溶液積分方程式理論の開発を行った。以降はこれを継続するとともに、1~3 の研究成果により、溶液内の生体系・複核錯体など複雑な電子状態に関わる問題の解明を行った。

4. 研究成果

(1) 多参照摂動法 GMC-QDPT の効率的な近似形式

電子相関を取り込むための Post-Hartree-Fock 法には、配置間相互作用法や Møller-Plesset 摂動論、多配置 SCF 法などがあるが、その中でも多参照摂動論のひとつである GMC-QDPT は動的電子相関と静的電子相関を同時にとりこむことができることから、精度の高い方法として知られている。しかしながら、多参照摂動論の計算には、単参照の Møller-Plesset 摂動論と比較して多大なコストがかかるため、効率的な近似法が求められる。本研究では、そのような近似法を検討し、誤差評価を行った。GMC-QDPT 有効ハミルトニアン²の表式において、分母を状態 β からの励起状態と状態 β のエネルギー差として一部の項を近似した。数種の等核二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線、ホルムアルデヒドの分子解離反応の反応障壁、ベンゼンとナフタレンの励起エネルギーについて計算を行い誤差評価を行った。たとえば、 N_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線では、近似計算と厳密計算の曲線がほぼ重なっており、誤差の最大値は 2.2 ミリハートリーであった。他の二原子分子の結果でも誤差の最大値は 2.5 ミリハートリー以内に収まっているなど、今回の近似が十分有効であることを示した。

(2) 擬縮退摂動論に基づく相対論 2 成分法の定式化および数値的評価

重元素を含む系の電子状態の計算では相対論効果を考慮する必要がある。相対論的波動関数は四つの成分を持ち、主に「電子状態」を記述する大成分と「陽電子状態」を記述する小成分に分類される。化学では「電子状態」が重要となるため、これまでに小成分を露に扱わない 2 成分法が開発されてきた。2 成分法の一つに Douglas-Kroll (DK) 法がある。この手法では逐次的なユニタリ変換によって「電子状態」と「陽電子状態」をブロック対角化することによって分離する方法である。2009 年、Peng³らはユニタリ変換を積ではなく和で表現する手法を提案した。この手法は、摂動論の立場からは、擬縮退摂動論(QDPT)の一つとしてみることで

きる。本研究では、2成分法をQDPTに基づいて定式化し、さらにその数値的評価を行った。

(3) 3D-RISM-SCF 法による水溶液中の Cu(II)-水錯体の配位構造と励起スペクトルに関する研究

Kohn-Sham 密度汎関数理論 (DFT) と三次元参照相互作用サイトモデル (3D-RISM) の自己無撞着場法を用いて水和 Cu²⁺ イオンの分子構造と溶媒和構造およびそれらの励起スペクトルを調べた。5 つの安定した幾何学的構造が水溶液中に存在することがわかった (C_i および D_{2h} 対称性の歪んだ八面体形 [Cu(H₂O)₆]²⁺, 四角錐形および三方両錐形 [Cu(H₂O)₅]²⁺ および正方平面形 [Cu(H₂O)₄]²⁺)。C_i 対称性における歪んだ八面体構造は [Cu(H₂O)₆]²⁺ ではより安定で、そして四角錐および三方両錐 [Cu(H₂O)₅]²⁺ はほぼ同じ安定性を示す。これらの形状のうち、C_i 対称性の 6 配位錯体 [Cu(H₂O)₆]²⁺ は、最も低いヘルムホルツエネルギーを持っていました。[Cu(H₂O)₆]²⁺ は、歪んだ八面体構造、すなわち、2 つの長軸結合と 4 つの短い赤道結合を有していた。[Cu(H₂O)₅]²⁺ および [Cu(H₂O)₄]²⁺ の空間分布および動径分布関数解析は、[Cu(H₂O)₅]²⁺ および [Cu(H₂O)₄]²⁺ が 1 を有することを示した。配位子水分布を有する歪んだ八面体を構成する 2 つの溶媒水分子。分布関数から導き出される配位数 (CN) は、[Cu(H₂O)₅]²⁺ の場合は 5.2~5.4、[Cu(H₂O)₄]²⁺ の場合は 5.3 である。これらの結果は、水溶液中の Cu²⁺ イオンが最初の水和殻に 5~6 個の配位水分子を持ち、CN が異なるいくつかの構造が溶液中で交換されることを示しています。3D-RISM によって生成された電場を用いた時間依存 DFT を使用して、低 d-d 励起状態の励起エネルギーと電子配置を計算しました。軌道エネルギーと電子配置は、すべての構造の非常に対称的な特徴のために、古典的な結晶場の理論と同じように見えました。[Cu(H₂O)₆]²⁺ では、軌道の縮退が解決されたが、[Cu(H₂O)₅]²⁺ および [Cu(H₂O)₄]²⁺ では、弱い準縮退と強い準縮退が残った。その結果、4 配位錯体のみが 3 番目と 4 番目の励起状態を生成したが、他の錯体では、明らかな縮退の特徴はなかった。得られた励起エネルギーは吸収スペクトルとよく一致した。

(4) Brooker メロシアニンの吸収スペクトルに対する溶媒および置換基効果の 3D-RISM-SCF による解析

Brooker メロシアニン (BM) の吸収スペクトルに対する溶媒と置換基の効果を三次元参照相互作用点モデル SCF 法と時間依存密度汎関数理論を用いて調べた。 π - π^* 励起エネルギーを、BM とその誘導体 2,6-di-tert-butyl (di-t-Bu) BM について計算した。溶媒極性の増加に伴う励起エネルギーの挙動は、対応する実験的測定のものによく一致した。さらに、溶質・溶媒相互作用エネルギーと空間分布関数を分析すると、吸収スペクトルに対する溶媒の影響が t-Bu 基の立体障害によって減少することがわかった。さらに、BM と di-t-Bu BM の溶質・溶媒相互作用エネルギーの差から、t-Bu 置換基の吸収スペクトルへの影響は、高極性溶媒の方が大きいことがわかった。

(5) 水・メタノール混合液中の Brooker メロシアニンのソルバトクロミズムと選択的溶媒和

水・メタノール混合液中の Brooker メロシアニンの励起エネルギーは、メタノールのモル分率に対して非線形の挙動を示し、この挙動はメタノールによる選択的溶媒和に関連していることが示唆されている。三次元参照相互作用点モデル SCF 法と時間依存密度汎関数理論を用いてこの挙動の起源と選択的溶媒和との関係を調べた。計算された励起エネルギーは実験の挙動とよく一致した。配位数の分析によってメタノールによる選択的溶媒和を明らかにした。自由エネルギー成分分析は、溶媒再配向および溶媒和エントロピーがメタノールによる選択的溶媒和を促進する一方で、直接の溶質・溶媒相互作用が水による溶媒和を促進することを示唆した。基底状態と励起状態に対する選択的溶媒和効果の違いが非線形励起エネルギーシフトを引き起こすと結論した。

(6) 単糖類と p-カルボキシベンゼンポロン酸の錯体形成の理論的解析

単糖との複合体形成時の p-カルボキシベンゼンポロン酸 (PCBA) の酸解離定数 pK_a の変化を、三次元参照相互作用点モデル SCF 理論を用いて考察した。PCBA の pK_a は複合体形成を通して低下し、これは実験と一致している。解離反応の自由エネルギー成分分析を行って、pK_a シフトへの寄与の詳細を調べた。電子エネルギーと溶媒和自由エネルギーの両方の変化の大きさは、PCBA よりも PCBA 複合体の方が小さかった。これらのより小さな変化は、単糖の立体的な大きさのために、過剰電荷の非局在化およびホウ酸基の近くの溶媒接近可能面積の減少に起因し得ると結論した。

(7) MD および 3D-RISM による CBM36 の炭水化物結合のイオン依存性の研究

炭水化物結合モジュールファミリー-36 (CBM36) の分子認識過程を理論的に調べた。CBM36 によるキシラン結合の機構と Ca²⁺ の役割を分子動力学シミュレーションと 3 次元参照相互作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

点モデル法の併用により調べた。CBM36は、 Ca^{2+} 結合後にキシランに対して親和性を示したが、 Mg^{2+} 結合後には結合しなかった。キシラン結合プロセスの自由エネルギー成分分析により、キシラン結合親和性の主な要因は、キシランの Ca^{2+} とヒドロキシル酸素との間の静電的相互作用であることが明らかになった。CBM36の疎水性側鎖とキシランのグルコピラノース環との間のファンデルワールス相互作用もキシラン結合状態の安定化に寄与する。複合体形成の脱水はこれらの相互作用に反対の効果を及ぼす。キシランに対するCBM36の親和性は、結合イオンと溶媒、キシラン周辺の親水性残基、およびキシランのヒドロキシル酸素の間の相互作用のバランスから生じる。CBMが Ca^{2+} に結合すると、これらの相互作用は均衡するが、対照的に、CBMが Mg^{2+} を結合するとき、脱水によるマイナスが過度に大きいことが明らかになった。

(8) 3D-RISM法によるプルシアンブルーナノ粒子におけるサイズ依存吸着サイトの研究

プルシアンブルー (PB) 上の電解質溶液中のアルカリイオン Li^+ , Na^+ , K^+ , および Cs^+ の特異的吸着を、三次元 (3D) 参照相互作用点モデル (RISM) 理論を用いて調べた。3D-RISM の結果は、大きなイオン (K^+ と Cs^+) と小さなイオン (Li^+ と Na^+) の間で大きく異なる吸着サイトを示した。小さいイオンは、水イオン交換メカニズムなしでチャンネルの入口サイトに吸着されるが、対照的に、大きなイオンは水イオン交換メカニズムによって PB に吸着され、大きなイオンの吸着サイトはケージの中心または格子間サイトに配置されることを明らかにした。

(9) 線形フィッティング補正スキームと結合した 3D-RISM-SCF 理論に基づく pK_a 値の計算手法

タンパク質の構造形成や機能発現において、解離性アミノ酸残基のプロトン化・脱プロトン化は本質的な役割を果たしている。また、さまざまな有機化合物のプロトン化・脱プロトン化も化合物の溶解度や、分子間相互作用に多大な影響を与えている。したがって、プロトン化・脱プロトン化、すなわち酸解離反応の反応定数 (酸解離定数 pK_a) の決定は化学・生物分野における重要な技術要素である。有機分子の pK_a は比較的容易に測定することができるが、タンパク質中の解離性アミノ酸残基の pK_a の決定は容易ではない。このような背景の下、溶液内分子の量子化学理論である 3D-RISM-SCF 法と線形フィッティング補正法 (LFC) の組み合わせによる定量的 pK_a 予測手法を開発した。この手法では、プロトン解離反応の自由エネルギー変化のうち、プロトンの自由エネルギーと計算誤差を緩和するためのスケールリングファクターを pK_a が既知の化合物に対するフィッティングによって決定する事で、わずかな計算で定量的な pK_a 予測を可能とした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

1. "Synthesis of Redox-Switchable 5,15-Dialkyl-10,20-diaryl-5,15-Diazaporphyrins and Diversification of Their N-Alkyl Groups", Mai Mutoh, Keisuke Sudoh, Ko Furukawa, Mao Minoura, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, *Asian J. Org. Chem.* **8**, 352–355 (2019), 査読有, doi:10.1002/ajoc.201900085
2. "Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Self-Consistent-Field Study on the Coordination Structure and Excitation Spectra of Cu(II)-Water Complexes in Aqueous Solution", Chen Yang, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, *J. Phys. Chem. A* **123** (15), 3344–3354 (2019), 査読有, doi:10.1021/acs.jpca.9b01364
3. "Direct and Regioselective Amination of β -Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins with Amines: A Convenient Route to Near-Infrared-Responsive Diazaporphyrin Sensitizers", Satoshi Omomo, Takuma Sugai, Mao Minoura, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (14), 3797–3800 (2018), 査読有, doi:10.1002/anie.201800471
4. "Redox switchable 19π and 18π 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrinoid-nickel(II) complexes", Keisuke Sudoh, Takuroh Hatakeyama, Ko Furukawa, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **22** (7), 542–551 (2018), 査読有, doi:10.1142/S1088424618500529
5. " β -Functionalization of 5,15-Diazaporphyrins with Phosphorus, Oxygen, and Sulfur-Containing Substituents", Takuma Sugai, Mao Minoura, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **91** (8), 1264–1266 (2018), 査読有, doi:10.1246/bcsj.20180123
6. "A computational scheme of pK_a values based on the three-dimensional reference interaction site model self-consistent field theory coupled with the linear fitting correction scheme", Ryo Fujiki, Yukako Kasai, Yuki Seno, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 27272–27279 (2018), 査読有, doi:10.1039/C8CP04354J
7. "Synthesis and properties of redox-switchable zinc complexes of 10,15,20-triaryl-15-aza-5-oxaporphyrin", Keisuke Sudoh, Ko Furukawa, Haruyuki Nakano, Soji Shimizu, Yoshihiro Matano, *Heteroatom Chem.* **29** (5–6), e21456 (2018), 査読有, doi:10.1002/hc.21456

8. “Size-dependent adsorption sites in a Prussian blue nanoparticle: A 3D-RISM study”, Nirun Ruankaew, Norio Yoshida, Yoshihiro Watanabe, [Haruyuki Nakano](#), Saree Phongphananee, *Chem. Phys. Lett.* **684**, 117–125 (2017), 査読有, doi:10.1016/j.cplett.2017.06.053
9. “Nitrogen-Bridged Metallodiazaporphyrin Dimers: Synergistic Effects of Nitrogen Bridges and meso-Nitrogen Atoms on Structure and Properties”, Masahiro Kawamata, Takuma Sugai, Mao Minoura, Yasuhisa Maruyama, Ko Furukawa, Cole Holstrom, Viktor N. Nemykin, [Haruyuki Nakano](#), Yoshihiro Matano, *Chem. Asian J.* **12** (7), 816–821 (2017), 査読有, doi:10.1002/asia.201700204
10. “Solvatochromism and Preferential Solvation of Brooker's Merocyanine in Water–Methanol Mixtures”, Yuichi Tanaka, Yukio Kawashima, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), *J. Comput. Chem.* **38** (28), 2411–2419 (2017), 査読有, doi:10.1002/jcc.24902
11. “Syntheses, Properties, and Catalytic Activities of Metal(II) Complexes and Free Bases of Redox-Switchable 20 π , 19 π , and 18 π 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoids”, Keisuke Sudoh, Takaharu Satoh, Toru Amaya, Ko Furukawa, Mao Minoura, [Haruyuki Nakano](#), Yoshihiro Matano, *Chem. Eur. J.* **23** (64), 16364–16373 (2017), 査読有, doi:10.1002/chem.201703664
12. “Theoretical analysis of complex formation of p-carboxybenzeneboronic acid with a monosaccharide”, Yuki Seno, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), *J. Mol. Liq.* **217**, 93–98 (2016), 査読有, doi:10.1016/j.molliq.2015.12.063
13. “Redox-Switchable 20 π -, 19 π -, and 18 π -Electron 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoid Nickel(II) Complexes”, Takaharu Satoh, Mao Minoura, [Haruyuki Nakano](#), Ko Furukawa, Yoshihiro Matano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (6), 2235–2238 (2016), 査読有, doi:10.1002/anie.201510734
14. “The ion dependence of carbohydrate binding of CBM36: an MD and 3D-RISM study”, Shoichi Tanimoto, Masahiro Higashi, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), *J. Phys. Condens.* **28** (34), 344005 (2016), 査読有, doi:10.1088/0953-8984/28/34/344005
15. “Optical, Electrochemical, and Magnetic Properties of Pyrrole- and Thiophene-Bridged 5,15-Diazaporphyrin Dimers”, Satoshi Omomo, Yasuhisa Maruyama, Ko Furukawa, Taniyuki Furuyama, [Haruyuki Nakano](#), Nagao Kobayashi, Yoshihiro Matano, *Chem. Eur. J.* **21** (5), 2003–2010 (2015), 査読有, doi:10.1002/chem.201405482
16. “9,9'-Anthryl-anthroxyl radicals: strategic stabilization of highly reactive phenoxy radicals”, Tatsuya Aotake, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Junpei Yuasa, Daiki Kuzuhara, Hironobu Hayashi, [Haruyuki Nakano](#), Tsuyoshi Kawai, Jishan Wu, Hiroko Yamada, *Chem. Commun.* **51** (31), 6734–6737 (2015), 査読有, doi:10.1039/C4CC10104A
17. “Correction: 9,9'-Anthryl-anthroxyl radicals: strategic stabilization of highly reactive phenoxy radicals”, Tatsuya Aotake, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Junpei Yuasa, Daiki Kuzuhara, Hironobu Hayashi, [Haruyuki Nakano](#), Tsuyoshi Kawai, Jishan Wu, Hiroko Yamada, *Chem. Commun.* **51** (24), 5124–5124 (2015), 査読有, doi:10.1039/C5CC90112J
18. “Synthesis and Photophysical Properties of Two Diazaporphyrin-Porphyrin Hetero Dimers in Polar and Non-Polar Solutions”, Fawzi Abou-Chahine, Daisuke Fujii, Hiroshi Imahori, [Haruyuki Nakano](#), Nikolai V. Tkachenko, Yoshihiro Matano, Helge J. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **119** (24), 7328–7337 (2015), 査読有, doi:10.1021/jp510903a
19. “Comparison of electronic effects of β -aryl substituents on optical and electrochemical properties of 5,15-diazaporphyrin π -systems”, Satoshi Omomo, Ko Furukawa, [Haruyuki Nakano](#), Yoshihiro Matano, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **19** (6), 775–785 (2015), 査読有, doi:10.1142/S1088424615500509
20. “Theoretical analysis of co-solvent effect on the proton transfer reaction of glycine in a water–acetonitrile mixture”, Yukako Kasai, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), *J. Chem. Phys.* **142** (20), 204103/1–9 (2015), 査読有, doi:10.1063/1.4921432
21. “Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Self-Consistent Field Analysis of Solvent and Substituent Effects on the Absorption Spectra of Brooker's Merocyanine”, Yuichi Tanaka, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), *J. Comput. Chem.* **36** (22), 1655–1663 (2015), 査読有, doi:10.1002/jcc.23980

[学会発表] (計 18 件)

1. Chen Yang, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, and [Haruyuki Nakano](#), “A Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Self-Consistent-Field Study on the Coordination Structure and Excitation Spectra of Cu(II)–Water Complexes in Aqueous Solution”, ICMARI, 2018
2. Kodai Kanemaru, Nobuki Inoue, Masahiro Higashi, Yoshihiro Watanabe, [Haruyuki Nakano](#), “Relativistic two-component theory by quasi-degenerate perturbation theory and its numerical assessment”, ICMARI, 2018
3. Ryo Fujiki, Yukako Kasai, Yuki Seno, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Norio Yoshida, [Haruyuki Nakano](#), “Development of theoretical pKa prediction method”, ICMARI, 2018
4. 谷本勝一, 吉田紀生, 中野晴之, 「3D-RISM 法における溶媒分子配向を取り込んだ溶媒和自由エネルギー表式の評価」, 第 12 回分子科学討論会, 2018 年

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

5. 藤木涼, 笠井友佳子, 妹尾裕貴, 松井亨, 重田育照, 吉田紀生, 中野晴之, “Development of quantitative pK_a prediction method based on quantum chemical method and statistical mechanics theory of liquids”, 凝縮系の理論化学, 2018 年
6. 金丸恒大, 井上頌基, 渡邊祥弘, 東雅大, 中野晴之, 「凝縮退摂動論に基づいた論 2 成分法の評価」, 凝縮系の理論化学, 2018 年
7. Shoichi Tanimoto, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, “Effect of the distributed partial wave expansion on the solvation free energy in the 3D-RISM theory”, 255th ACS National Meeting & Exposition, 2018
8. Ryo Fujiki, Yukako Kasai, Norio Yoshida, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Haruyuki Nakano, “Development of a theoretical prediction method for pK_a ”, 「柔らかな分子系」国際シンポジウム (第 5 回公開シンポジウム), 2017 年
9. Shoichi Tanimoto, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, “New solvation free energy expression for the three-dimensional reference interaction site model combined with the distributed partial wave expansion correction”, The 5th Symposium; Studying the Function of Soft Molecular Systems by the Concerted Use of Theory and Experiment, 2017
10. 金丸恒大, 井上頌基, 渡邊祥弘, 東雅大, 中野晴之, 「凝縮退摂動論に基づく相対論 2 成分法の定式化」, 第 11 回分子科学討論会, 2017 年
11. 谷本勝一, 吉田紀生, 中野晴之, 「部分波展開法と 3D-RISM 法の結合による新たな溶媒和自由エネルギー計算式の提案」第 11 回分子科学討論会, 2017 年
12. Shoichi Tanimoto, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, 「部分波展開法と 3D-RISM 法の結合による新たな溶媒和自由エネルギー計算式の提案」, 第 55 回日本生物物理学会年会, 2017 年
13. 谷本勝一, 東雅大, 吉田紀生, 中野晴之, 「MD 及び 3D-RISM 法による CBM36 の糖鎖結合に対するイオン種依存性の研究」, 第 10 回分子科学討論会, 2016 年
14. 谷本勝一, 東雅大, 吉田紀生, 中野晴之, 「 Ca^{2+} 依存性糖質結合モジュールの分子認識における Ca^{2+} の役割」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016 年
15. Norio Yoshida, Shoichi Tanimoto, Masahiro Higashi, Haruyuki Nakano, “Role of calcium ion in molecular recognition process of calcium-dependent carbohydrate-binding module”, 34rd International Conference on Solution Chemistry, 2015
16. Shoichi Tanimoto, Masahiro Higashi, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, “Role of calcium ion in molecular recognition process of calcium-dependent carbohydrate-binding module”, The 4th International Symposium "Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions, 2015
17. Shoichi Tanimoto, Masahiro Higashi, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano, “Role of calcium ion in molecular recognition process of calcium-dependent carbohydrate-binding module”, 45th IUPAC World Chemistry Congress, 2015
18. 谷本勝一, 東雅大, 吉田紀生, 中野晴之, 「バイオマス利用に向けた酵素反応解析」, 第 6 回 CMSI 研究会, 2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ccl.scc.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者指名: 吉田 紀生

ローマ字氏名: (YOSHIDA, Norio)

研究協力者氏名: 渡邊 祥弘

ローマ字氏名: (WATANABE, Yoshihiro)