

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05036

研究課題名(和文) 溶液内擬縮退系の複雑かつ多数の電子状態を記述する理論手法の開発と応用

研究課題名(英文) Development and application of theoretical methods for describing complicated and multiple electronic states of quasi-degenerate 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) 3,400,000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、MCSCF法の新たな活性空間GORMAS、Douglas-Kroll法の相対論的二電子反発演算子、状態平均MCSCF法の(3D-)RISM-SCFへの実装、線形補正を利用した3D-RISM-SCF理論によるpKa値、RISM理論の溶媒和自由エネルギーに対する分子配向相関の影響、共溶媒中のタンパク質の大きな構造変化の記述法、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: New active space GORMAS for MCSCF method, relativistic two-electron repulsive operator for Douglas-Kroll method, implementation of state-averaged MCSCF method into (3D-)RISM-SCF, pKa value by 3D-RISM-SCF theory coupled with linear correction, effect of molecular orientation correlation on solvation free energy in RISM theory, description of large conformational changes of proteins in cosolvents, and Effect of molecular orientation correlation on solvation free energy of RISM theory, description of large conformational changes of proteins in co-solvents, etc.

研究分野：理論化学

キーワード：溶液内擬縮退系 多配置電子状態理論 相対論的電子状態理論 積分方程式理論

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 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、および、我々自身の(G)MC-QDPT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。完全活性空間を有効に扱う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を用いて溶媒和による自由エネルギー面の構築がなされている。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系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. 揺らぎを含む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、溶液内のポルフィリン類縁体の金属錯体など複雑な電子状態が関わる問題の解明を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 多配置 SCF 法の新たな活性空間 GORMAS の開発

多配置 SCF 法は、擬縮退電子状態を取り扱うことができる非常に強力な手法であるが、完全活性空間を用いた多配置 SCF 法をはじめとする従来の手法は、活性軌道の数が増えると急速に電子配置の数が増大すると計算を著しく困難になるという問題を有している。適切に設計された電子配置空間は、多配置 SCF 法の計算量を有効に削減し、精度を損なうことなくエネルギーと波動関数を提供することから、電子配置空間の構成法が非常に重要である。この研究では、generalized occupation restricted multiple active spaces (GORMAS) と名付けた電子配置空間の新しい構成法を提案した。GORMAS による多配置 SCF 法をいくつかの分子系（窒素分子、ホルムアルデヒド分子、二酸化窒素二量体、水分子二量体、および、マンガンスレン錯体）に適用した結果は、精度を損なうことなく、従来の活性空間による多配置 SCF 法の結果を再現し、この構成法が有効であることを示した。

### (2) Douglas-Kroll 法における相対論的二電子反発演算子の導出と数値的検証

2次、3次の Douglas-Kroll 法 (DK2, DK3) の二電子反発演算子の表式を導き、実装した。この表式を、 $Z = 10, 20, \dots, 130$  のヘリウム様イオンと希ガス原子に適用し、DK2 および DK3 の二電子演算子により得られたエネルギーは、四成分の相対論的手法との差が、非相対論的および DK1 の二電子演算子のそれよりも 1桁小さいことを示した。また、小成分型二電子積分の近似式も導出し、 $Z = 80$  と  $130$  のヘリウム様イオンに適用して、厳密値を非常に正確に再現することを数値的に示した。

### (3) 状態平均多配置 SCF 法の RISM-SCF および 3D-RISM-SCF への実装

状態平均多配置 (MC) SCF 法を参照相互作用点モデルおよび 3次元参照相互作用点モデル (RISM

および 3D-RISM) SCF に実装し、単一の計算で、複数の電子状態と溶媒和構造をそれぞれ状態平均 MCSCF 法と状態特定 RISM-SCF/3D-RISM-SCF により同時に決定することに成功した。この方法を、水溶液中の NaCl 分子の基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲線、および、ホルムアルデヒド分子とニトロアニリン分子の励起エネルギーの溶媒和シフトに適用した結果、この方法が状態特定 MCSCF 法や実験の結果と良い一致を示すことを数値的に明らかにした。

(4) さまざまな密度汎関数理論・波動関数理論と組み合わせた 3 次元参照相互作用点モデル SCF 法の遷移金属水和物錯体の d-d 遷移への適用性

水溶液中の  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を例として、さまざまな密度汎関数理論 (DFT) や波動関数理論を 3 次元参照相互作用点モデル SCF 法と組み合わせて遷移金属水和物錯体の d-d 遷移へ適用し、その適用性を調査した。その結果、混成汎関数を用いた DFT、多配置 SCF 法に基づく多参照摂動論、および、結合クラスター法 (CCSD) に基づく運動方程式法 (EOM-CCSD) は、よい精度で d-d 遷移エネルギーを与えることを明らかにした。

(5) 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・生物学分野における重要な要素である。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因子を  $pK_a$  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ことで、わずかな計算で定量的な  $pK_a$  予測を可能にした。

(6) RISM 理論の溶媒和自由エネルギーに対する分子配向相関の影響

1 次元および 3 次元の参照相互作用点モデル (1D-RISM および 3D-RISM) の溶媒和自由エネルギー (SFE) に対する分子配向相関の影響を調査した。反発性ブリッジ補正 (RBC) と部分波 (PW) 展開は、オリジナルの 1 次元及び 3 次元-RISM に部分的に欠けている配向相関を取り入れるための代表的なアプローチである。一連の低分子有機化合物に対する 1 次元および 3 次元 RISM の SFE をシミュレーションによる値と比較した。その結果、RBC と PW に基づく SFE 表現は、未補正の HNC や KH クロージャールによる SFE 表現よりも正確な結果をもたらし、分子の配向依存性を考慮することが SFE の精度向上に大きく寄与することを示した。

(7) 共溶媒中のタンパク質の大きな構造変化を計算により再現する方法

線形応答経路追跡法 (LRPF) と 3 次元参照相互作用点モデル (3D-RISM) 理論を組み合わせた、タンパク質の大きな構造変化を調査するための計算手法を提案した (LRPF/3D-RISM 法)。本手法は、LRPF と 3D-RISM の利点を生かし、濃度の異なる溶液や共溶媒の存在によって起こるタンパク質の構造変化を効率的にシミュレートすることが可能である。本手法をユビキチンの尿素による変性に適用した。LRPF/3D-RISM 軌道は、300 ns のシミュレーション時間内で変性過程の初期段階を適切にシミュレートした。一方、標準分子動力学シミュレーションでは、1  $\mu\text{s}$  でも大きな構造変化は観察されなかった。得られた LRPF/3D-RISM 軌道は、これまでの研究で報告されているユビキチンの尿素変性機構を再現しており、本手法の高い効率性を実証した。

(8) 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

Kohn-Sham 密度汎関数理論 (DFT) と 3 次元参照相互作用点モデル (3D-RISM) の SCF 法を用いて水和  $\text{Cu}^{2+}$  イオン錯体の分子構造と溶媒和構造および励起スペクトルを調査した。その結果、5 つの安定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型  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、四角錐型および三方両錐型  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、正方形型  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ )。  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  では、 $C_i$  対称性に歪んだ八面体型がより安定で、四角錐型および三方両錐型  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  はほぼ同じ安定性を示す。これらの構造のうち、 $C_i$  対称性の 6 配位錯体  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は、最も低いヘルムホルツエネルギーであった。  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は、歪んだ八面体型、すなわち、2 つの長軸結合と 4 つの短い平面内結合を有していた。  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  および  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  の空間分布関数および動径分布関数解析は、  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  および  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  が空隙部分に配位水と考えられる溶媒分布を示した。分布関数から導き出される配位数 (CN) は、  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  の場合は 5.2~5.4、  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  の場合は 5.3 である。これらの結果は、水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  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る。

(9) 欠陥のあるプルシアンブルーの特徴的なイオン吸着サイト

ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III) (FeHCF) またはプルシアンブルー (PB) は選択的なアルカリイオン吸着を示し, 様々な用途への応用が期待されている。本研究では, 分子液体の統計力学的手法 (3次元相互作用点モデル理論; 3-DRISM 理論) を用いて, 欠陥のある PB (d-PB) 中のアルカリイオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) と水の配位を調査した。電解質溶液中の d-PB の単位格子の系 ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ) の 3D-RISM 方程式を解くことにより, イオンと水の 3次元分布関数を決定した。その結果, 小さいイオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) と大きいイオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) でイオン-水の配置や分布に違いがあることがわかった。 $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  の吸着サイトは中心から外れたところにあり, 対角線上に位置している。一方, 大きなイオンである  $\text{K}^+$  と  $\text{Cs}^+$  は, ユニットセルの中心に吸着している。アルカリイオンの吸着による脱水の程度は,  $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  の吸着時には水の交換がなかったことを示し,  $\text{K}^+$  や  $\text{Cs}^+$  の吸着後には 2 個と 3 個の水分子がユニットセル内で除去されていることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Yuna, Fujita Yutaro, Muramatsu Naoya, Furukawa Ko, Ikoma Tadaaki, Minoura Mao, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 86
2. 論文標題 Synthesis, Optical Properties, and Electrochemical Behavior of 5,10,15,20 Tetraaryl 5,15 diazaporphyrin Amine Hybrids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1476 ~ 1486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202100429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ochiai Hikari, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki, Minoura Mao, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Copper(II) Complexes of 10,20-Diaryl-5,15-diazaporphyrin: Alternative Synthesis, Excited State Dynamics, and Substituent Effect on the 102-Generation Efficiency	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 427 ~ 432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshida Norio, Yamaguchi Tsuyoshi, Nakano Haruyuki	4. 巻 797
2. 論文標題 Implementation of solvent polarization in three-dimensional reference interaction-site model self-consistent field theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139579 ~ 139579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139579	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujiki Ryo, Matsui Toru, Shigeta Yasuteru, Nakano Haruyuki, Yoshida Norio	4. 巻 4
2. 論文標題 Recent Developments of Computational Methods for pKa Prediction Based on Electronic Structure Theory with Solvation Models	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J	6. 最初と最後の頁 849 ~ 864
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/j4040058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Nobuki、Watanabe Yoshihiro、Nakano Haruyuki	4. 巻 762
2. 論文標題 Relativistic two-electron repulsion operator formulas for the Douglas-Kroll method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138158 ~ 138158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.138158	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanimoto Shoichi、Tamura Koichi、Hayashi Shigehiko、Yoshida Norio、Nakano Haruyuki	4. 巻 42
2. 論文標題 A computational method to simulate global conformational changes of proteins induced by cosolvent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 552 ~ 563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ochiai Hikari、Furukawa Ko、Nakano Haruyuki、Matano Yoshihiro	4. 巻 86
2. 論文標題 Doubly Strapped Redox-Switchable 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoids: Promising Platforms for the Evaluation of Paratropic and Diatropic Ring-Current Effects	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2283 ~ 2296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yang Chen、Watanabe Yoshihiro、Yoshida Norio、Nakano Haruyuki	4. 巻 123
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3344 ~ 3354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b01364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okamoto Daisuke, Watanabe Yoshihiro, Yoshida Norio, Nakano Haruyuki	4. 巻 730
2. 論文標題 Implementation of state-averaged MCSCF method to RISM- and 3D-RISM-SCF schemes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 179 ~ 185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2019.05.051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanimoto Shoichi, Yoshida Norio, Yamaguchi Tsuyoshi, Ten-no Seiichiro L., Nakano Haruyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Effect of Molecular Orientational Correlations on Solvation Free Energy Computed by Reference Interaction Site Model Theory	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Information and Modeling	6. 最初と最後の頁 3770 ~ 3781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jcim.9b00330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ruankaew Nirun, Yoshida Norio, Watanabe Yoshihiro, Nakayama Akira, Nakano Haruyuki, Phongphanphanee Saree	4. 巻 21
2. 論文標題 Distinct ionic adsorption sites in defective Prussian blue: a 3D-RISM study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22569 ~ 22576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp04355a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sudoh Keisuke, Satoh Yuna, Furukawa Ko, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis and optical, magnetic, and electrochemical properties of 5,10,15,20-tetraaryl-5,15-diazaporphyrin -- tertiary amine conjugates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 286 ~ 297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500822	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yang C, Watanabe Y, Yoshida N, Nakano H	4. 巻 773
2. 論文標題 Applicability of density functional and wave function theories combined with the three-dimensional reference interaction site model self-consistent field method to the d-d transitions of a transition metal aqua complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012061 ~ 012061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/773/1/012061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Omomo Satoshi, Sugai Takuma, Minoura Mao, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Direct and Regioselective Amination of -Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins with Amines: A Convenient Route to Near-Infrared-Responsive Diazaporphyrin Sensitizers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3797 ~ 3800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201800471	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sudoh Keisuke, Hatakeyama Takuroh, Furukawa Ko, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Redox switchable 19 and 18 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrinoid-nickel(II) complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 542 ~ 551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424618500529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugai Takuma, Minoura Mao, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 91
2. 論文標題 -Functionalization of 5,15-Diazaporphyrins with Phosphorus, Oxygen, and Sulfur-Containing Substituents	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1264 ~ 1266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujiki Ryo, Kasai Yukako, Seno Yuki, Matsui Toru, Shigeta Yasuteru, Yoshida Norio, Nakano Haruyuki	4. 巻 20
2. 論文標題 A computational scheme of pKa values based on the three-dimensional reference interaction site model self-consistent field theory coupled with the linear fitting correction scheme	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 27272 ~ 27279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP04354J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sudoh Keisuke, Furukawa Ko, Nakano Haruyuki, Shimizu Soji, Matano Yoshihiro	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and properties of redox-switchable zinc complexes of 10,15,20-triaryl-15-aza-5-oxaporphyrin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chemistry	6. 最初と最後の頁 e21456 ~ e21456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mutoh Mai, Sudoh Keisuke, Furukawa Ko, Minoura Mao, Nakano Haruyuki, Matano Yoshihiro	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of Redox-switchable 5,15-Dialkyl-10,20-diaryl-5,15-diazaporphyrins and Diversification of their N-Alkyl Groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 352 ~ 355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yang Chen, Watanabe Yoshihiro, Yoshida Norio, Nakano Haruyuki	4. 巻 123
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3344 ~ 3354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b01364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 イ デュン, Ruankaew Nirun, Phongphanphanee Saree, 中山 哲, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体のセシウムイオン親和性に関する格子サイズ依存性の理論的検討
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 聡, 中野 晴之
2. 発表標題 励起状態プロトン移動を起こすヒドロキシフェニルベンゾチアゾール分子の無輻射失活経路
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻 真樹, 金丸 恒大, 渡邊 祥弘, 中野 晴之
2. 発表標題 第7周期pブロック元素一酸化物の結合に関する4成分相対論的計算
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 イ デュン, RUANKAEW Nirun, PHONGPHANPHANEE Saree, 中山 哲, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体のセシウムイオン親和性に関する格子サイズ依存性の理論的検討
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 イ デュン, Nirun Ruankaew, Saree Phongphananee, 中山 哲, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体のセシウムイオン親和性に関する格子サイズ依存性の理論的検討
3. 学会等名 第43回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤木 涼, 伊藤 暁, 奥村 久士, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 CpHMD/3DRISM法によるタンパク質中アミノ酸残基のプロトン化状態の理論的研究
3. 学会等名 凝縮系の理論化学
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金丸 恒大, 渡邊 祥弘, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 液体の積分方程式理論と4成分相対論的分子軌道法のハイブリッド法
3. 学会等名 凝縮系の理論化学
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 イ デュン, Nirun Ruankaew, Saree Phongphananee, 中山哲, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 プルシアンブルー類似体のセシウムイオン親和性に関する格子サイズ依存性の検討
3. 学会等名 凝縮系の理論化学
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島航馬、吉田紀生、中野晴之
2. 発表標題 単純液体における不均一系積分方程式理論を用いた気液界面溶媒和理論の構築とその応用
3. 学会等名 凝縮系の理論化学
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 落合ひかり、中野晴之、俣野善博
2. 発表標題 架橋鎖を持つ5,10,15,20-テトラアリアル5,15-ジアザポルフィリンの合成
3. 学会等名 第80回有機合成化学協会 関東支部シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Tanimoto, N. Yoshida, S. L. Ten-no, H. Nakano
2. 発表標題 Effect of molecular orientational correlations on solvation free energy computed by reference interaction site model method
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of the KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daisuke Okamoto, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano
2. 発表標題 Implementation of state-averaged MCSCF method to RISM- and 3D-RISM-SCF schemes
3. 学会等名 AMCCS-10 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chen Yang, Yoshihiro Watanabe, and Haruyuki Nakano
2. 発表標題 The Generalized Occupation-Restricted-Multiple-Active-Space in Multiconfigurational Self-Consistent Field Method with Simple Applications
3. 学会等名 AMCCS-10 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shoichi Tanimoto, Norio Yoshida, Tsuyoshi Yamaguchi, Seiichiro L. Ten-no, Haruyuki Nakano
2. 発表標題 Effect of molecular orientational correlations on solvation free energy computed by reference interaction site model method
3. 学会等名 The 10th Toyota RIKEN International Workshop on Science of Life Phenomena Woven by Water and Biomolecules (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本大介, 渡邊祥弘, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 RISM-/3D-RISM-SCFへの状態平均多配置SCF法の準変分的定式化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷本 勝一, 吉田 紀生, 山口 毅, 天能 精一郎, 中野 晴之
2. 発表標題 液体の積分方程式理論における溶媒和自由エネルギー表式に対する分子配向の影響
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木涼, 伊藤暁, 奥村久士, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 Development of theoretical prediction method of p K a in protein by CpHMD /3DRISM method
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木涼, 伊藤暁, 奥村久士, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 Development of theoretical pKa prediction method in protein with CpHMD /3DRISM method
3. 学会等名 凝縮系の理論化学2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田畑光一朗, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 Coumarin 183の励起状態プロトン移動における 溶媒効果に関する研究
3. 学会等名 凝縮系の理論化学2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島航馬, 吉田紀生, 中野晴之
2. 発表標題 積分方程式理論における気液界面溶媒和理論への拡張
3. 学会等名 凝縮系の理論化学2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chen Yang, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano
2. 発表標題 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
3. 学会等名 ICMARI (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kodai Kanemaru, Nobuki Inoue, Masahiro Higashi, Yoshihiro Watanabe, Haruyuki Nakano
2. 発表標題 Relativistic two-component theory by quasi-degenerate perturbation theory and its numerical assessment
3. 学会等名 ICMARI (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Fujiki, Yukako Kasai, Yuki Seno, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Norio Yoshida, Haruyuki Nakano
2. 発表標題 Development of theoretical pKa prediction method
3. 学会等名 ICMARI (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷本 勝一, 吉田 紀生, 中野 晴之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Haruyuki Nakano  
[http://ccl.scc.kyushu-u.ac.jp/~nakano/index\\_e.html](http://ccl.scc.kyushu-u.ac.jp/~nakano/index_e.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	吉田 紀生  (Yoshida Norio)  (10390650)	名古屋大学・情報学研究科・教授   (13901)	
連携研究者	渡邊 祥弘  (Watanabe Yoshihiro)  (20315055)	九州大学・理学研究院・助教   (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------