

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05436

研究課題名（和文）大規模励起状態ダイナミクスの開発及び光活性イエロータンパク質への実践的応用

研究課題名（英文）Development of large-scale excited-state dynamics and practical application to photoactive yellow proteins

研究代表者

吉川 武司（YOSHIKAWA, Takeshi）

東邦大学・薬学部・准教授

研究者番号：10754799

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：光活性イエロータンパク質の光異性化過程の解明のために、分割統治密度汎関数強束縛分子動力学法を励起状態へと拡張し、大規模励起状態ダイナミクス法の基盤を確立した。さらに、活性中心であるp-クマール酸の反応サイクルにおける光異性化やプロトン移動に関する検証を行った。活性中心の周辺残基による効果がプロトン移動・光異性化の障壁に対して寄与を持つことが示唆された。また、円錐交差(CI)構造の電子状態を解析するために凍結起動近似を用いたエネルギー成分の分解を行い、CI構造へと推移するための支配因子の解明も行った。その支配因子を利用し、より容易なCI構造探索を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開拓された理論的手続きをさらに発展させることにより、他の生体分子例えば光化学系IIの光合成に応用することにより、励起・プロトン移動・電子移動・水分解が複雑に共役した光エネルギー変換機構の解明に繋がる可能性を秘めている。これにより、太陽光エネルギーを原動力とする自然界の2つのエネルギー変換機構を包括的に解明することが可能となり、再生エネルギーの観点から近年重要視されている太陽光バイオ電池の開発に資する。さらに、本研究によって築かれる理論的基盤は、生体分子系に限らず有機エレクトロルミネッセンス材料等への適用も期待される。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the photoisomerization process of photoactive yellow proteins, we extended the divide-and-conquer density functional tight-binding molecular dynamics method to excited states. We established a foundation for large-scale excited-state dynamics methods. Furthermore, we investigated photoisomerization and proton transfer in the reaction cycle of p-coumaric acid as the active center. It was suggested that the effect of peripheral residues of the active center contributes to the barrier of proton transfer and photoisomerization. In addition, to analyze the electronic state of the cone intersection (CI) structure, we decomposed the energy components using the frozen orbital analysis and clarified the controlling factor for the CI structure. We developed the optimization method with controlling factors for easier search for CI structures.

研究分野：量子化学

キーワード：密度汎関数強束縛法 光活性イエロータンパク質 円錐交差構造 is-trans異性化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生物は光や熱等の外的要因を様々なセンサーで検知し、それを動物の視覚や植物の光合成などの生命活動の維持に利用している (Fig. 1)。その中でも、生物の光センサーとしての機能を担うものが光受容タンパク質である。光受容タンパク質は光化学反応による生体分子系の構造変化を伴い、下流タンパク質等へと情報やエネルギーを伝達する。シグナル伝達系タンパク質の一つである光活性イエロータンパク質 (PYP) は、これまでに実験・理論の両面から盛んに研究されている。発色団である *p*-クマル酸 (*p*CA) は水溶液中に単離されている状態よりタンパク質存在下において、吸収波長が大きくレッドシフトすることが知られている。そのレッドシフトは発色団と Cys69 とのチオールエステル化と発色団の脱プロトン化に伴う活性部位近傍のアミノ酸残基 (Tyr42, Glu46, Thr50) との水素結合形成が主な要因とされている。また、PYP は *p*CA のフェムト秒~ピコ秒スケールで進行する *trans-cis* 光異性化を起点とする光情報伝達により、忌避走光性が誘起される。特に、プロトンダイナミクスが光異性化の鍵とされている。近年、X線自由電子レーザーを用いた実験研究によって光異性化過程の連続スナップショットが得られた。しかし、光異性化反応において *p*CA と Glu46 間でのプロトン移動が起こると提案されているものの、水素原子やプロトンの位置を特定するには至らず、活性部位近傍に存在するプロトンが発色団の光異性化に伴いどのような振る舞いを示すか解明されていない。

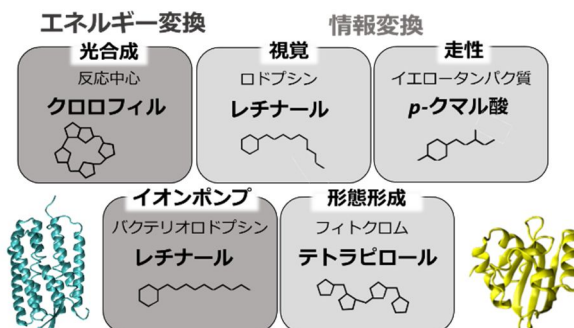


Fig. 1 Representative photoreceptor proteins: Light energy/information conversion

2. 研究の目的

代表的な光受容タンパク質である PYP の光異性化過程に着目し、その光励起により誘起されるプロトン移動ダイナミクスの全容解明を目指す。そのために、スーパーコンピュータ「京」で卓越した成果を挙げている分割統治密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法を励起状態へと拡張し、大規模励起状態ダイナミクス法の基盤を確立する。また、計算機センターの計算資源を有効利用するため、超並列計算アルゴリズム開発もあわせて行う。本研究の特色は、大規模で複雑な問題に対して、一切のモデル化をすることなく光受容タンパク質の光反応サイクルの微視的起源をはじめて解明できる点である。生体分子中の至る所に存在するプロトンが関与するダイナミクスや化学反応全般の統合的理解は、大きな波及効果がある。本研究で開拓される理論的手続きをさらに発展させ、光化学系 II の光合成に応用することにより、励起・プロトン移動・電子移動・水分解が複雑に共役した光エネルギー変換機構の解明に繋がる可能性を秘めている。これにより、太陽光エネルギーを原動力とする自然界の 2 つのエネルギー変換機構を包括的に解明することが可能となり、再生エネルギーの観点から近年重要視されている太陽光バイオ電池の開発に資する。さらに、本研究によって築かれる理論的基盤は、生体分子系に限らず有機エレクトロルミネッセンス材料等への適用も期待される。

3. 研究の方法

本研究では、大規模励起状態ダイナミクスのための理論基盤構築と PYP 光異性化反応における励起状態ダイナミクスを実行し解析した。

(1) 大規模励起状態ダイナミクスを可能とするための理論基盤構築

大規模励起状態ダイナミクスの理論基盤構築

本研究では、DC-DFTB-MD 法を励起状態へと拡張するため、新たに分割統治時間依存密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-TDDFTB-MD) 法の開発・実装を行った。さらに励起状態にある化学種のダイナミクスは、異なる電子状態への遷移を伴うことが多い。*p*CA の光異性化においても状態間遷移を伴う。開発した DC-TDDFTB 法を、状態間遷移を扱うダイナミクス手法である fewest-switches surface hopping (FSSH)法と組み合わせた理論手法の開発並びに実装を行った。(DC-)TDDFTB 法に基づく励起状態計算は、励起状態と基底状態がエネルギー的に近接する状況下では破綻することが知られる。そこで、この問題を解消する spin flip (SF)理論を導入した。これにより、励起状態から基底状態への無輻射失活を経由するダイナミクスを扱うことを可能とした。さらに、数千原子を超えるシミュレーションを行う場合には、分割統治(DC)法を利用した場合でも計算コストが増大してしまう。そのため、大規模シミュレーションを実行するためには大量のコアを利用した並列計算技術が必須である。本研究では、大型並列計算機でも高効率に実行可能な DC-TDDFTB-MD プログラムを開発した。

円錐交差構造の特徴量解明と効率的な円錐交差構造探索手法の開発

複数の状態が交差する円錐交差(CI)構造は、光励起した分子の失活過程において重要である。その構造がどのような支配因子で決定するかを明確化するために、時間依存密度汎関数理論やTDDFTB に対して凍結軌道解析を用いた。軌道エネルギー差, Coulomb 積分, 交換積分で表される励起エネルギーの近似式を導出し、平衡構造と CI 構造における励起エネルギーとエネルギー成分を比較した。 S_0 と S_1 状態間の極小エネルギーCI (S_0/S_1 -CI) 構造において最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) の交換積分(K_{HL})が 0 に近づくという傾向を持つことが示されたため、この支配因子を利用した S_0/S_1 -CI に対する構造最適化手法を開発した。

(2) 光異性化反応における励起状態ダイナミクスの解析

基底状態の構造を生成後、(1)で開発・実装した DC-TDDFTB-MD 計算を実行し、光吸収による p CA の異性化反応とそれに伴う水素結合ネットワークの再配置を詳細に追跡することができ、実験的には観測困難な水素原子の動的振る舞いを含めた光異性化過程の解析することができる。 p CA の光異性化過程では、プロトン移動や周辺のアミノ酸残基の影響を大きく受けることが実験から示唆されていた。そこで、光照射直後における p CA と Glu46 間のプロトンのエネルギー障壁の検討を行った。さらに、水溶液と PYP 中の p CA 両方に対して励起状態計算を行い、アミノ酸残基による構造・電荷変化とそれに伴う相互作用変化もあわせて検討した。

4. 研究成果

(1) 大規模励起状態ダイナミクスを可能とするための理論基盤構築

大規模励起状態ダイナミクスの理論基盤構築

大規模励起状態計算を可能とするために、DC-TDDFTB 法を開発した。モデルタンパク質である β ストランド型ポリグリシン n 量体 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-(CO-NH-CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ に対して DC-TDDFTB 法の数値検証を行った。DC 法による計算では、部分系はグリシン 1 量体、励起中心は C 末端のグリシンとした。Fig. 2(a) にバッファサイズ n_b に対する励起エネルギーを示す。通常の TDDFTB 法の励起エネルギーを破線で示す。 n - π^* 励起(C 末端 C=O 基)を対象とした。バッファサイズが大きくなるにつれて、エネルギー誤差は減少し $n_b=2$ では 10^{-2} [eV] 以下で励起エネルギーを再現した。Fig. 2(b) に分子サイズ n に対する TDDFTB, DC-TDDFTB 計算の計算時間を示す。Fig. 2(b) では $n_b=2$ を用いた。DC 法を用いることで、計算時間が大幅にな削減されることがわかる。また、並列化処理を行うことにより更なる高速化も可能となった。

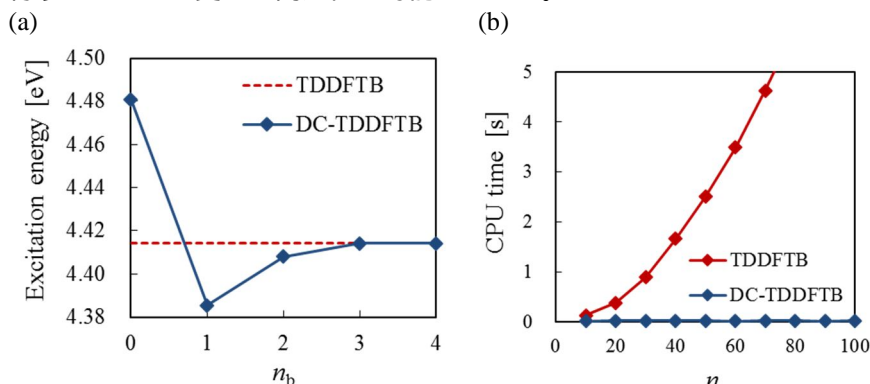


Fig. 2. Dependence of (a) n - π^* excitation energy (in eV) on buffer-size n_b and (b) CPU time (in s) on system-size n for the TDDFTB and DC-TDDFTB calculations of polyglycine.

円錐交差構造の記述改善のために、SF 法を導入した DC-SF-TDDFTB 法を開発した。円錐交差構造付近では、SF 法を導入しない場合、ポテンシャルエネルギー曲面が非連続となり円錐交差が記述できなかったが、SF 法を導入することで、高精度な量子化学計算と同程度の精度で円錐交差構造領域の描像が記述できていることを確認した。さらに、溶液中におけるアゾベンゼンの無輻射失活過程を対象とした非断熱分子動力学シミュレーションを実施した。得られた励起状態ポピュレーションの時間変化を Fig. 3 に示す。気相中 (黒) に比べ、低粘度溶媒であるヘキサン中 (橙)、高粘度溶媒であるエチレングリコール中 (青) の順に基底状態への緩和が遅くなることわかる。従って、本手法により、励起分子の無輻射失活ダイナミクスシミュレーションに際して、環境 (溶媒等) の影響を現実的な計算時間で顕に考慮可能であることが示唆された。

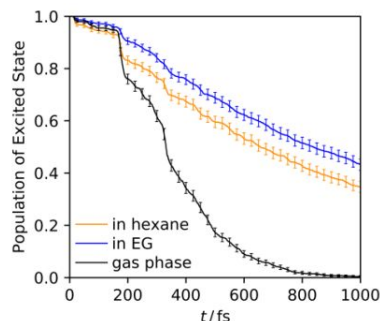


Fig. 3 Time-course changes of excited-state population. Error bars indicate 95% confidence intervals.

円錐交差構造の特徴量と効率的な円錐交差構造探索手法の開発

本研究では、次式のような従来の CI の最適化手法の 1 つである PF 法の表式に HOMO-LUMO の交換項(K_{HL})を加えることで、最適化手法の効率化を図った。

$$E = \frac{1}{2}(E_{S_0} + E_{S_1}) + \sigma \frac{(E_{S_1} - E_{S_0})^2}{E_{S_1} - E_{S_0} + \alpha} + \tau K_{HL}$$

E_{S_0} , E_{S_1} は S_0 , S_1 状態のエネルギー、 σ , α , τ はパラメータである。右辺第 1 項、第 2 項が従来の PF 法であり、第 3 項が本研究で新たに加えた項である。エチレンの S_0/S_1 -CI の構造最適化計算を、本手法で実行し、収束性の比較をした。初期構造は S_0 状態の平衡構造から 1 つの水素原子座標を 0.1 Å ずらした構造とした。2 つの手法は最終的に同じ構造に収束したが、収束までのステップ数は従来の PF 法で 194 回、本手法で 84 回と大きく減少した。Fig. 4 に従来の PF 法を用いた際の、式の第 1 項、第 2 項の初期構造からのエネルギー変化を示す。第 1 項は急激に増加した後、緩やかに減少する。第 2 項は激しく減少した後、一定の値をとる。Fig. 5 には本手法での、式の第 1~3 項のエネルギー変化を示す。第 1 項は振動しながら増加した後、単調に減少した。第 2 項は従来の PF 法と異なり、緩やかに振動しながら減少し、最終的に一定の値になった。第 3 項は初めに大きく減少し一度一定になってから再び振動しながら減少した。

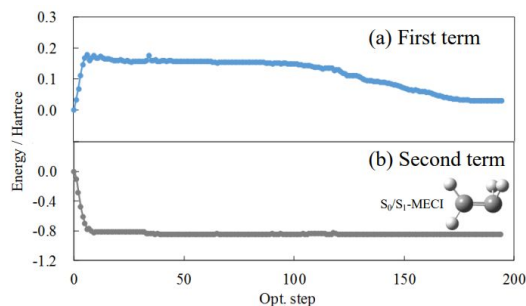


Fig. 4 Optimization-step changes of contributions of first and second terms in the conventional PF method.

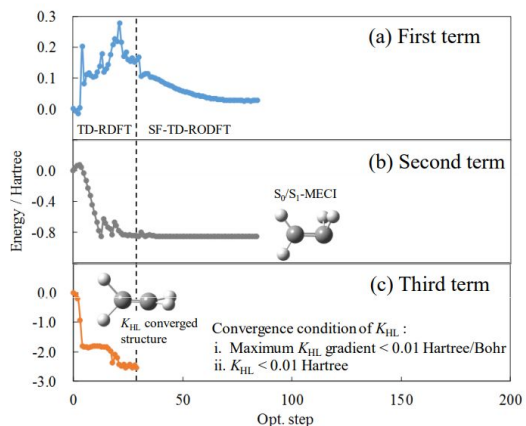


Fig. 5 Optimization-step changes of contributions of first, second, and third terms in the present method.

(2) 光異性化反応における励起状態ダイナミクスの解析

光照射直後の励起状態に対するプロトン移動に関する検討を行った。具体的には PYP 中の pCA , Glu46 間のプロトン移動に対するエネルギー障壁を、DC-(TD)DFTB 法を用いて S_0 , S_1 状態についてそれぞれ計算した。計算系は半径 35.0 Å の液滴モデルを用いた (Figure 6: PYP + 4684H₂O, 総原子数 15987)。

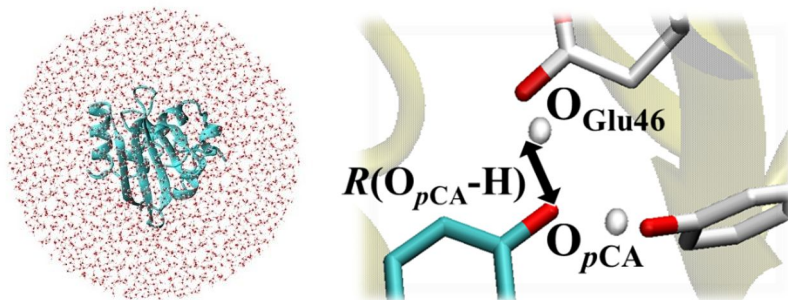


Fig. 6. Structure of photoactive yellow protein and the hydrogen bond between O_{pCA} and O_{Glu46} .

O_{pCA} からプロトンまでの距離 $R(O_{pCA}-H)$ に対して、最安定構造からのエネルギー差分 ΔE を Fig. 7 に示す。 S_0 , S_1 状態のどちらにおいても、プロトンは Glu46 側に存在する方が安定である。 S_0 状態と S_1 状態を比較すると、 S_1 状態ではプロトン移動に対するエネルギー曲線の曲率が高く、 pCA 側へのプロトン移動が起こりにくい結果となった。したがって、 pCA 光異性化の初期過程において、Glu46 - pCA 間で水素結合を形成していたプロトンが Glu46 側に引き寄せられることにより異性化が進行することが示唆された。

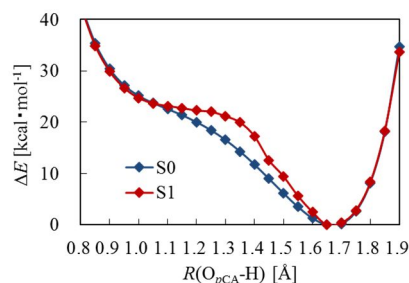


Fig. 7. Potential energy curves for $R(O_{pCA}-H)$ in the ground and excited states.

さらに、PYPの光異性化過程に対する理論的解明を目的として、気相中の *pCA* に対する S_1 状態と基底 S_0 状態の量子的分子動力学シミュレーション及び PYP 全系のモデルに対する円錐交差通過後の S_0 状態の MD シミュレーションを行い、その反応機構を調査した。気相中 *pCA* の光異性化過程の解析を目的として、 S_1 状態と S_0 状態の遷移を考慮した MD シミュレーションを実行した。まず *pCA* のカルボキシル基をメチルエステル化したモデルに対し、300 K で平衡化シミュレーションを行った。平衡化後の構造に対して SF-TDDFTB 法により、 S_1 状態を起点とする MD シミュレーションを行った。得られた気相中 *pCA* の二面角 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 の時間変化を Fig. 8 に示す。図中の縦線は S_1 状態から S_0 状態への遷移が起こった時間を表す。気相中 *pCA* では主に ϕ_2 の回転によって *trans-cis* 光異性化が進行し、遷移が起こる円錐交差構造は ϕ_2 が 81° であった。また、 ϕ_3 には大きな変化が見られなかったが、 ϕ_1 は -180° 前後から -90° 程度まで上昇していた。これは、気相中では周囲の環境による拘束がなく、 ϕ_1 部分の単結合が自由に回転することに対応する。

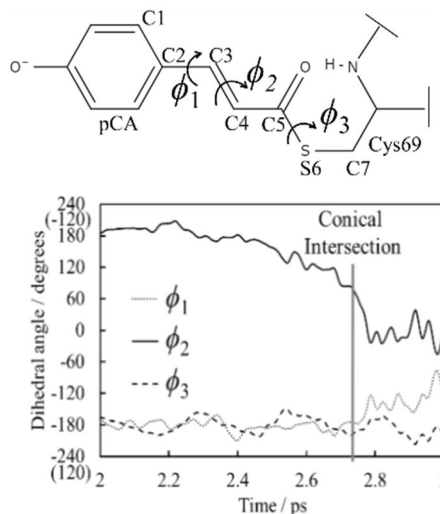


Fig. 8 Time-course change of dihedral angles (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) of *pCA*.

PYP 中での *pCA* の光異性化過程を解明することを目的として、 S_0 状態における MD シミュレーションを実行した。まず気相中 *pCA* に対する MD シミュレーションで得られた円錐交差構造を、実験による S_1 状態に対する PYP 構造に挿入した。300 K での平衡化後、分割統治型 DFTB 法を用いて NVE アンサンブル条件のもと MD シミュレーションを行った。10 本のトラジェクトリーの全てで

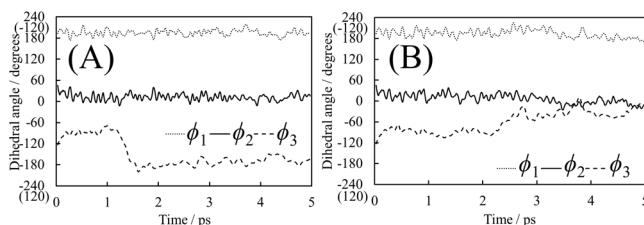


Fig. 9 Time-course change of dihedral angles (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) of *pCA* in PYP. Dihedral angle ϕ_3 was rotated to (A) -180° and (B) 0° .

trans-cis 異性化が捕らえられた。Fig. 9(A, B)に 10 本中 2 本のトラジェクトリーにおける *pCA* の二面角 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 の時間変化 (移動平均の区間幅 50 fs) を示す。約 0~200 fs では ϕ_2 が 81° から 0° に近づき、 ϕ_3 が -133° から -90° 付近まで変化する様子が見られた。また気相中と異なり ϕ_1 の変化は見られなかった。(A)のトラジェクトリーでは ϕ_3 が -180° に接近するような構造変化が見られた。(B)では ϕ_3 が 0° に近づくように変化した。10 本中 6 本では(A)と同様の傾向が、他の 4 本では(B)と同様の傾向が見られた。PYP 中での *pCA* の異性化過程では、 ϕ_2 と ϕ_3 の協奏的な回転による *trans-cis* 異性化の後、 ϕ_3 の変化が生じた。また ϕ_1 の変化がみられなかった点は、Tyr42 や Glu46 との水素結合等による拘束を受けていることに対応する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yoshikawa Takeshi, Ikabata Yasuhiro, Nakai Hiromi, Ogawa Kentaro, Sakata Ken	4. 巻 158
2. 論文標題 Unveiling controlling factors of the S0/S1 minimum-energy conical intersection (3): Frozen orbital analysis based on the spin-flip theory	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0151492	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 Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi	4. 巻 158
2. 論文標題 Enabling large-scale quantum path integral molecular dynamics simulations through the integration of D<sc>cdftbmd</sc> and i-PI codes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0147535	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 Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi	4. 巻 158
2. 論文標題 Species-selective nanoreactor molecular dynamics simulations based on linear-scaling tight-binding quantum chemical calculations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054106 ~ 054106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0132573	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 Sawano Takahiro, Ono Masaki, Iwasa Ami, Hayase Masaya, Funatsuki Juri, Sugiyama Ayumu, Ishikawa Eri, Yoshikawa Takeshi, Sakata Ken, Takeuchi Ryo	4. 巻 88
2. 論文標題 Iridium-Catalyzed Branch-Selective Hydroalkylation of Simple Alkenes with Malonic Amides and Malonic Esters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1545 ~ 1559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c02599	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 Yoshikawa Takeshi、Takanashi Tomoya、Nakai Hiromi	4. 巻 18
2. 論文標題 Quantum Algorithm of the Divide-and-Conquer Unitary Coupled Cluster Method with a Variational Quantum Eigensolver	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 5360 ~ 5373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.2c00602	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 Sakata Ken、Uehara Yuuri、Kohara Shiona、Yoshikawa Takeshi、Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Propargylic Substituents on Enantioselectivity and Reactivity in Ruthenium-Catalyzed Propargylic Substitution Reactions: A DFT Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 36634 ~ 36642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c04645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Ken、Goto Yui、Yoshikawa Takeshi、Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 16
2. 論文標題 Enantioselectivity in Ruthenium Catalyzed Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohols with Acetone: A DFT Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3760 ~ 3766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100984	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 Uratani Hiroki、Yoshikawa Takeshi、Nakai Hiromi	4. 巻 17
2. 論文標題 Trajectory Surface Hopping Approach to Condensed-Phase Nonradiative Relaxation Dynamics Using Divide-and-Conquer Spin-Flip Time-Dependent Density-Functional Tight Binding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 1290 ~ 1300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.0c01155	査読の有無 無
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 TAKANASHI Tomoya, YOSHIKAWA Takeshi, NAKAI Hiromi	4. 巻 20
2. 論文標題 Development of Quantum Algorithm qUCC-LR for Excited-State Calculation Using Dynamic Polarizability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 140 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2022-0007	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Uratani Hiroki, Morioka Toshiki, Yoshikawa Takeshi, Nakai Hiromi	4. 巻 16
2. 論文標題 Fast Nonadiabatic Molecular Dynamics via Spin-Flip Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding Approach: Application to Nonradiative Relaxation of Tetraphenylethylene with Locked Aromatic Rings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 7299 ~ 7313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.0c00936	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 Yoshikawa Takeshi, Doi Toshiki, Nakai Hiromi	4. 巻 152
2. 論文標題 Finite-temperature-based time-dependent density-functional theory method for static electron correlation systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 244111 ~ 244111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5144527	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 Inamori Mayu, Yoshikawa Takeshi, Ikabata Yasuhiro, Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi	4. 巻 41
2. 論文標題 Spin flip approach within time dependent density functional tight binding method: Theory and applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 1538 ~ 1548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26197	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 Inamori Mayu, Ikabata Yasuhiro, Yoshikawa Takeshi, Nakai Hiromi	4. 巻 152
2. 論文標題 Unveiling controlling factors of the S0/S1 minimum energy conical intersection (2): Application to penalty function method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 144108 ~ 144108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5142592	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 Komoto Nana, Yoshikawa Takeshi, Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi	4. 巻 16
2. 論文標題 Large-Scale Molecular Dynamics Simulation for Ground and Excited States Based on Divide-and-Conquer Long-Range Corrected Density-Functional Tight-Binding Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 2369 ~ 2378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.9b01268	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 Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi	4. 巻 41
2. 論文標題 Hierarchical parallelization of divide and conquer density functional tight binding molecular dynamics and metadynamics simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 1759 ~ 1772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26217	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28件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 坂田 健, 鈴木 彩梨奈, 杉本 翼, 吉川 武司
2. 発表標題 B(C6F5)3触媒を用いたトロポンの逆電子要請型ディールス・アルダー反応に関する量子化学的研究
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木 心呂, 篠木 政孝, 平田 修都, 吉川 武司, 坂田 健, 沖津 貴志, 矢倉 隆之, 波多野 学
2. 発表標題 シリルアルキノールのタンデム型脱水-環化反応に関する量子化学的検討
3. 学会等名 日本薬学会第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西村 龍星, 吉川 武司, 坂田 健, 中井 浩巳
2. 発表標題 全電子数保存条件と非整数占有数を用いた分割統治型時間依存結合摂動法の開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 椿 紗穂里, 梅澤 美帆, 吉川 武司, 坂田 健, 桑野 葵咲, 飛鳥居 里穂, 永吉 絢子, 星原 遥花, 平田 翼, 波多野 学
2. 発表標題 塩化亜鉛触媒とグリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応の理論的研究
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 波多野 学, 桑野 葵咲, 飛鳥居 里穂, 永吉 絢子, 星原 遥花, 平田 翼, 梅澤 美帆, 椿 紗穂里, 吉川 武司, 坂田 健
2. 発表標題 塩化亜鉛触媒とグリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石田 賢亮, 西村好史, 吉川武司, 中井浩巳
2. 発表標題 光活性イエロータンパク質の光異性化過程に対する量子的分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第36回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉川 武司, 池本 拓夢, 坂田 健
2. 発表標題 Chirgwin-Coulson weight法を用いた配置解析法の開発とその応用: 四電子励起配置までの拡張
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田 健, 吉川 武司, 矢野 資, 西林 仁昭
2. 発表標題 触媒的アンモニア酸化反応におけるルテニウム触媒の置換基効果に関する量子化学的研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 呉友維, 吉川武司, 坂田健
2. 発表標題 N-スルホニル-1-アザ-1,3,-ブタジエンにおける逆電子要請型ディールズ-アルダー反応の量子化学的検討
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木心呂, 吉川武司, 吉川遼, 湯田静, 沖津貴志, 波多野学, 坂田健
2. 発表標題 アルキノールの脱水 - 求電子的環化反応の理論的研究
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木彩梨奈, 杉本翼, 吉川武司, 坂田健
2. 発表標題 ルイス酸触媒を用いたトロポンの逆電子要請型ディールズ-アルダー反応に関する量子化学的検討
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田 健, 後藤 優衣, 上原 悠莉, 小原 汐菜, 吉川 武司, 西林 仁昭
2. 発表標題 光学活性硫黄架橋二核ルテニウム触媒を用いたプロパルギル位置換反応における不斉発現機構に関する DFT 計算
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nishimura, H. Nakai
2. 発表標題 Recently added features in DCDFTBMD program
3. 学会等名 New Horizons in Scientific Software: THE NEW COLLABORATIVE PLATFORM GOES LIFE (NHISS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 好史
2. 発表標題 量子的分子動力学計算プログラムDCDFTBMDの開発状況と最近の応用事例
3. 学会等名 スーパーコンピュータワークショップ2022「複雑電子状態の理論・計算科学（招待講演）」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉川武司、浦谷浩輝、大野陸、坂田健、中井浩巳
2. 発表標題 スピン対称性を満足するスピン反転時間依存密度汎関数強束縛法
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田健、後藤優衣、吉川武司、西林仁昭
2. 発表標題 光学活性硫黄架橋二核ルテニウム触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応に関する量子化学的研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤野卓大、小野真輝、岩佐安美、吉川武司、坂田健、武内亮
2. 発表標題 イリジウム触媒によるマロン酸アミドを用いた単純アルケンへのヒドロアルキル化反応の反応機構
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖津貴志、吉川遼、湯田 静、青木心呂、吉川武司、坂田健、波多野学
2. 発表標題 シリルアルキノールのタンデム型脱水 - 環化反応
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高梨倫哉, 吉川武司, 中井浩巳
2. 発表標題 動的分極率による励起状態計算へ向けた量子アルゴリズムqUCC-LR開発
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年秋季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川武司, 五十幡康弘, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転凍結軌道解析を用いた円錐交差構造における支配因子の理論的解明とその応用
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川武司, 五十幡康弘, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転法に基づく凍結軌道解析を用いたS0/S1円錐交差構造の理論的解明
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村好史, 中井浩巳
2. 発表標題 富岳での大規模計算に向けた量子分子動力学シミュレーションプログラムDCDFTBMDの高度化
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中井 浩巳, 西村 好史, 吉川 武司, 浦谷 浩輝, 五十幡 康弘, 河本 奈々, 稲森 真由
2. 発表標題 DCDFTBMDプログラムによる励起状態ダイナミクス研究への展開
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦谷浩輝、森岡俊貴、吉川武司、中井浩巳
2. 発表標題 分割統治型励起状態計算に基づく非断熱分子動力学法：凝縮系における無輻射失活過程への展開
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshifumi Nishimura, Takeshi Yoshikawa, Hiromi Nakai
2. 発表標題 Recent developments in divide-and-conquer density functional tight-binding method
3. 学会等名 Pacifichem2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森岡俊貴, 浦谷浩輝, 吉川武司, 中井浩巳
2. 発表標題 Spin-flip型密度汎関数強束縛法のダイナミクスシミュレーションへの拡張及び光活性タンパク発色団の光異性化への応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦谷浩輝, 森岡俊貴, 吉川武司, 中井浩巳
2. 発表標題 分割統治型励起状態計算に基づく凝縮系非断熱分子動力学シミュレーション手法の開発と応用
3. 学会等名 第34回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村好史, 中井浩巳
2. 発表標題 分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学・メタダイナミクス計算の階層的並列化
3. 学会等名 第34回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分 担 者	西村 好史 (NISHIMURA Yoshifumi) (10778103)	早稲田大学・理工学術院・次席研究員(研究院講師) (32689)	

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
---------	---------