

令和元年9月11日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26248009

研究課題名(和文) ユビキタス水素の機能とダイナミクスに関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical Study on Function and Dynamics of Ubiquitous Hydrogen

研究代表者

中井 浩巳 (Nakai, Hiromi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00243056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素は、至る所あらゆる形態で遍在し、種々のダイナミクスや化学反応を通じて、物性や機能に重要な寄与を果たしている。本研究では、このような「ユビキタス水素」に着目し、エネルギー・環境・材料・バイオに関する先端的な研究課題に取り組んだ。本研究の核となったのは、大規模系における水素イオン(プロトン)の静的および動的性質の高効率な解析を実現する新規手法(NOMO/DC-PP2およびDC-DFTB-MD)の確立である。本手法を電池・光受容タンパク質などに応用し、物性・機能を司るプロトンダイナミクスの微視的機構を解明した。さらに、バイオに関する研究課題を発展させる形で最終年度に基盤研究(S)へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、どこにも存在する水素(ユビキタス水素)に着目し、その形態・動態を独自の手法に基づいて理論的に解析することにより、環境科学、材料科学、生命科学などにおける複数の先端的な研究課題に対して統一的な観点から解明に迫った。その結果、各課題において分子・原子レベルでの詳細な知見が得られただけでなく、異分野で起こる一見全く異なる現象が、「ユビキタス水素」という共通概念を通じて互いに密接に関係していることが理論的に示された。本研究によって得られた知見は、様々な分野での材料開発や機能制御に直結するだけでなく、分野の垣根を越えた物性・機能に関する普遍的かつ包括的知見に繋がるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen ubiquitously exists in a wide variety of systems in various forms, and plays a vital role in material properties or biological functions through the dynamics and chemical reactions. The present study aimed to solve advanced problems for energy, environment, material, and biology with a focus on the "ubiquitous hydrogen". The present study was based on the development of novel methods for efficiently analyzing the static and dynamical properties of hydrogen ions (protons) in large-scale systems, NOMO/DC-PP2 and DC-DFTB-MD, respectively. Using these methods, we clarified the microscopic mechanisms of proton dynamics essential for material properties or biological functions in many systems such as batteries and proteins. In addition, this project expanded into Grant-in-Aid for Scientific Research (S) in the last academic year as an extension of the research on photoreceptive proteins.

研究分野：物理化学、理論化学、量子化学

キーワード：ユビキタス水素 量子化学計算 核・電子軌道理論 量子分子動力学法 分割統治型密度汎関数強束縛法 プロトン束縛エネルギー 自由エネルギー

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

### 1. 研究開始当初の背景

水素は、化学・物理学・生物学・地球科学・天文学・物質科学など、自然科学の諸分野において最も重要な元素と言える。水素は至る所にあらゆる形態で遍在し、種々のダイナミクスや化学反応を通じて、物質の性質や生体の機能に直接的あるいは間接的に寄与しているためである。例えば、人体は60%が水素原子からなっている。水素原子は人体を構成する水や生体分子だけでなく、分泌物にも含まれ、酸( $H^+$ )・塩基( $OH^-$ )平衡を司っている。化学結合においても、水素は、通常の共有・配位・イオン結合だけでなく、水素結合、二水素結合、 $CH\cdots$ 相互作用、 $\pi$ - $\sigma$ 相互作用、超共役相互作用などの弱い結合など様々な振舞いを示す。

水素のダイナミクスも興味深い。水素ラジカル( $H\cdot$ )や水素イオン( $H^+$ )、水素化物イオン( $H^-$ )のいずれの形態で水素が移動するかにより、引き起こされる現象が大きく異なる。さらに、原子核が軽いため、トンネル現象など量子効果も現れる。重水素や三重水素などの同位体も、様々な分野で重要である。重水素置換の化合物は、質量分析や振動分光で化合物の同定のためにしばしば用いられる。重水素の比率(D/H)は、年代測定や起源分析など地球科学・天文学において重要な情報である。放射性元素である三重水素の取り扱いについては、現在でも重要な課題である。ポジトロニウム( $e^+e^-$ )も水素の同位体と考えられる。ポジトロン( $e^+$ )が電子と対消滅する過程を利用して、種々の測定が実用化されている。

一方で、水素の研究には実験的な困難さが存在する。このため、理論計算によるアプローチが重要である。たとえば、X線結晶構造解析において、水素は電子密度が小さいためその位置を決定することが困難である。実際、PDB(Protein Data Bank)に収録されている多くの化合物の結晶構造で、水素の位置が特定されていない。また、内殻電子をもたないため、XPS(X線光電子分光)を適用できず、化学結合の様式を観測することが困難である。さらに、重水素置換による結晶構造の変化は、Ubbelohde効果として知られているが、その起源は今なお議論がある。

研究代表者の中井は、約20年前に世界に先駆けて原子核と電子の波動関数を同時に求める実用的手法、核・電子軌道(NOMO)法を提案した。その後、同様の取り組みは国内外で行われている。一方、先行するAdamowicz(アリゾナ大)のあらわに相関したガウス関数(ECG)法は非常に高精度であるが、その適用範囲は限定的で、研究開始当初の最も大きな適用例はLiH(2核4電子系)であった。

研究開始当初、研究代表者はReyes(コロンビア国立大学)とともにNOMO法にGreen関数の手法を組み合わせる理論(NOMO/PP2)の開発を進めていた。通常法でプロトン親和力を計算するには、各水素原子の有無に対してそれぞれ量子化学計算を行う必要がある。つまり、水素原子の数とともに計算時間が増加する。一方、NOMO/PP2法では、1回の計算で分子内のすべての水素原子に対してプロトン親和力を効率的に評価できる。さらに予備的検討から、精度も十分高いことが確かめられている。たとえば、ヒスチジンのように複数のプロトン化状態を取り得るアミノ酸を多数含む系でも、プロトン親和力を評価すれば全体としてどのような化合物となっているかを特定できる。また、生体高分子や機能性高分子、固定触媒におけるプロトン親和力のマッピングは、プロトン移動の経路探索に使える。そこで研究代表者は、この手法をさらに発展させ、「ユビキタス水素」(至る所にあらゆる形態で存在し、物質の性質や生体の機能、そして、種々のダイナミクスや化学反応に関与する水素)の機能とダイナミクスを解明したいと考えた。

### 2. 研究の目的

水素は、至る所にあらゆる形態で遍在し、種々のダイナミクスや化学反応を通じて、物質の性質や生体の機能に重要な寄与を果たしている。本研究では、このような「ユビキタス水素」の機能とダイナミクスに着目し、エネルギー・環境・材料・生命機能における先端的な研究課題に取り組む。本研究の核となるのは、実在系における水素イオン(プロトン)親和力を高効率に算出する汎用な新規計算手法の開発である。本手法を $CO_2$ 化学吸収法・燃料電池・水素吸蔵材料・生体エネルギー変換プロセスなどに適用し、プロトンの機能・ダイナミクスを解明する。また、この方法を、プロトンだけでなく、ポジトロン( $e^+$ )や金属イオン( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ など)に拡張し、「ユビキタスカチオン」の振舞いを解明する。その結果、水素(プロトン)や金属イオンの移動が深く関与する物性や機能の発現機構に関して微視的知見を獲得することを目的とする。また本研究を通じて、分野の枠を超えた物質移動と機能に関する一般的かつ包括的な知見が得られるものと期待する。

### 3. 研究の方法

本研究では、ユビキタス水素の機能とダイナミクスに関する理論研究課題および応用研究課題を実施した。

- (1) ユビキタス水素を静的な観点から解析する手法として、大規模系におけるプロトン親和力の評価方法の開発を行った。研究代表者と研究協力者のReyesが取り組んでいたプロトン親和力の評価法(NOMO/PP2)には、通常量子化学計算と同様、大規模系になると計算コストが急激に増加する問題点があった。ユビキタス水素を扱うためには、大規模系への理論的拡張が不可欠である。研究代表者らは、通常量子化学計算の大規模化のために種々の計算レベルに対して分割統治(DC)法を開発してきた。その経験をもとに、DC法と

- NOMO/PP2 法を組み合わせた NOMO/DC-PP2 法の開発を行った。さらに、プロトン親和力の評価法を  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などの他のカチオン種にも適用できるように理論の改良も行った。
- (2) ユビキタス水素を動的な観点から解析する手法として、大規模系におけるプロトンダイナミクスの評価方法 (DC-DFTB-MD) の開発を行った。密度汎関数強束縛 (DFTB) 法は密度汎関数 (DFT) 法に基づく半経験的手法であり、通常量子化学計算と比較して数百倍以上の高速化を達成していた。しかし、系の大規模化に伴い計算コストが急激に増加する問題点が依然として残されていた。研究代表者らは、DC 法と DFTB 法を組み合わせることにより、大規模系における化学反応ダイナミクスを解析するための理論的枠組みを確立した。本手法に基づく分子動力学 (MD) シミュレーションを「京」のような超並列計算機環境で実行することにより、10,000 原子規模の量子 MD シミュレーションを世界に先駆けて実現した。本課題では、DC-DFTB-MD の高速化、機能の拡充および水・氷中におけるプロトン拡散への先駆的応用を行った。
  - (3) 国際エネルギー機関 (IEA) は「大気中の温室効果ガス濃度を  $\text{CO}_2$  換算で約 450 ppm の水準で安定化させる」ことを想定した IEA-450 政策シナリオを提言した。そこでは、 $\text{CO}_2$  分離回収 (CCS) が重要な技術と位置付けられている。本課題では、CCS 技術のうち特にアミン水溶液を用いた化学吸収法に着目した。化学吸収法においては、主として、速い  $\text{CO}_2$  吸収速度と低い  $\text{CO}_2$  放散熱という一見相反する性質がアミン溶液に求められている。研究代表者らの予備的な検討から、 $\text{CO}_2$  の吸収・放散反応において、カルバメートが生成する反応と重炭酸イオンが生成する反応が起きることが明らかになった。そこで本課題では、種々の混合アミン水溶液における吸収過程 (40 ) および放散過程 (120 ) を対象とした DC-DFTB-MD シミュレーションを実行し、化学吸収プロセスにおけるユビキタス水素の動的挙動を解明するとともに、高効率なアミン吸収液の開発に資する知見を獲得することを目指した。また、DFTB 法と metadynamics (MetaD) 法を組み合わせることにより、共有結合の生成・開裂を適切に記述する量子化学的精度と多様な溶液構造を網羅する統計的サンプリングを両立することが可能になる。本課題では、DFTB-MetaD を用いて複数のアミン種に対して  $pK_a$  の数値検証を行った。
  - (4) ポジトロン ( $e^+$ ) は、分子や固体中の電子と衝突し、2 本の  $\gamma$  線を放出して対消滅する。この現象を利用した実験には、 $\gamma$  線スペクトルのドップラー偏移の測定、 $\gamma$  線スペクトルのドップラー偏移の測定がある。ドップラー偏移は、電子-ポジトロン対の運動量を反映しており、気相のみならず液相や固相の試料中の特定部位の電子状態を知る有力な方法として期待されている。しかし、実際には電子-ポジトロン対の分布の情報なしに  $\gamma$  線スペクトルの解析を行うことは困難であり、いくつかのモデルに基づいて解析が行われているのが現状である。それらのモデルは、いずれもポジトロン波関数を単純な平面波で取り扱う近似や、更なる大胆な近似が導入されている。一方、研究代表者らが開発した NOMO 法を用いると、電子-ポジトロン対をモデルではなく第一原理的に求めることができる。本課題では、気相分子 (不活性ガス、2 原子分子、炭化水素) を対象とし、ポジトロン消滅  $\gamma$  線スペクトルを理論的に計算した。
  - (5) 二次電池では、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などの金属イオンが電荷担体である。そして、正極では酸化物質、電解質中では溶媒和、負極ではグラファイト間と実に多様な形態・電荷状態をとる。本課題では、電極、電解質あるいは電極・電解質界面においてユビキタスな金属イオンの動的振る舞いを解明すべく、二次電池を対象とした DC-DFTB-MD シミュレーションを実行した。
  - (6) パラジウム (Pd) を代表とする水素吸蔵金属は、水素エネルギーの安定利用の観点から重要である。その微視的機構の解明は学術的にも意義深い。金属中に水素が吸着し放散する際には、水素分子にあった電子は金属の伝導帯へ供給されると一般に考えられている。しかし、それだけではパラジウムの高い吸蔵率のような元素の特異性を説明できない。本課題では、価電子相互作用とプロトンの量子性を同時に考慮する量子波束分子動力学法を開発した上で、水素吸蔵金属および合金における吸蔵能の微視的起源の解明を目指した。
  - (7) バクテリオロドプシン (BR) は代表的な光受容膜タンパク質である。BR では、発色団レチナールの光異性化を起点とした光反応サイクル上で 5 段階のプロトン移動が連鎖することにより、細胞質側から細胞外側へ正味一個のプロトンが能動輸送される光駆動プロトンポンプ機能が発現する。その結果生じるプロトン濃度勾配は ATP の合成などに利用されるため、BR におけるプロトン移動機構を解明することは、生体中におけるエネルギー変換を理解する上で重要である。課題実施期間中の 2016 年に、X 線自由電子レーザーを用いた時間分割型の結晶構造解析によって BR の連続スナップショットが報告された。しかし、時間解像度の制約のためプロトン移動は直接観測されていない。そこで本課題では、最新の結晶構造に基づいた DC-DFTB-MD/MetaD シミュレーションによって、BR における一方的かつ能動的な光駆動プロトン輸送の微視的機構を解明することを目的とした。特に L 型中間体における 1 段階目のプロトン移動の反応機構を分子・原子レベルで解明することを目指した。

#### 4. 研究成果

本研究では、上記理論研究課題および応用研究課題を実施した結果、以下の成果が得られた。

- (1) プロトン束縛エネルギーはユビキタス水素が関与する現象を静的な観点から解析する上で重要な指標となる。本課題では、NOMO/DC-PP2 法の開発・実装を行い、モデルタンパク質のシニョリンなどに対して応用を行った。これにより、多数のプロトンが物性・機能に深く関与するような大規模系においても、プロトン束縛エネルギーを効率的に評価することが可能となった。また、本手法の拡張により、カチオン束縛エネルギーを高精度に評価する手法の開発を行った。様々な有機溶媒中での  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  に対してカチオン束縛エネルギーを求めたところ、参照値を良好に再現することが明らかになった。これにより、高濃度電解液中でのカチオンの溶媒和構造をカチオン束縛エネルギーの観点から解明するための指針を得た。
- (2) 水中における余剰プロトンの拡散機構を解明するため、先行研究（水 100 分子程度）を凌駕する大規模系（水 523 分子とプロトン 1 個）に対して DC-DFTB-MD シミュレーションを実行した。その結果、サイズ効果によってプロトンの拡散係数および拡散の活性化エネルギーの実験値を良好に再現することが明らかになった。また、水中における余剰プロトンの拡散機構を解明するため、DC-DFTB-MD 法による大規模反応シミュレーションを実行した。その結果、水中における高速なプロトン拡散の起源が水分子の水素結合を介したプロトンリレー（Grotthuss 機構）であることを明らかにした。さらに、様々な種類の氷に対して系統的に計算を実行することにより、水分子の水素結合ネットワーク構造がプロトンの移動度を決定する要因であることを見出した。本課題により得られた知見は、将来的にナノマテリアルや膜タンパク質中でのプロトン輸送機構の解明に繋がることが期待される。
- (3)  $\text{CO}_2$  を含有するアミン水溶液に対して DC-DFTB-MD シミュレーションを実行した。その結果、吸収過程では、 $\text{OH}^-$  が  $\text{H}_2\text{O}$  の水素結合ネットワークを介して溶液中を移動することで重炭酸イオンが生成する機構により反応が進行することが明らかになった。一方、放散過程では、プロトン化アミンから重炭酸イオンに直接プロトン移動が起きるイオン対機構により反応が進行することが明らかになった。また、反応性を制御する因子として、吸収過程におけるアミンの塩基性、放散過程における反応分子の性質や 2 分子間の関連性が見出された。また、DFTB-metaD シミュレーションにより 34 種類のアミンに対して  $pK_a$  を算出したところ、実験結果を定量的に再現することに成功した。 $pK_a$  は従来の量子化学計算では定性的にも再現不可能であったが、今回量子化学的手法と統計的サンプリングを両立することにより、その定量的再現が初めて可能となった。これにより、新規に提案されたアミン溶液に対する  $pK_a$  の高精度予測が可能となり、高効率なアミンの合理的設計に繋がることが期待される。
- (4) NOMO 法によるポジトロン消滅 線スペクトルの計算手法を新たに確立し、希ガス原子や小分子に対して応用したところ、従来の平面波近似では困難だった半値幅の定量的な再現に成功した。さらに、得られたスペクトルの半値幅に関して系統的な解析を行った。その結果、同一周期の原子については、原子番号の増加に伴い原子核からの引力が増加し電子の運動量が増加するため、半値幅は増加すると理論的に解釈された。同族の原子については、高周期では原子核の引力が弱まり電子の運動量が低下し、半値幅が減少すると理論的に解釈された。
- (5) ナトリウムイオン二次電池用高濃度電解液におけるキャリアイオン拡散機構を解明するため、濃厚条件および超濃厚条件において 3,000 原子規模の DC-DFTB-MD シミュレーションを実行した。その結果、高濃度条件では溶媒の配位構造の組み換えに由来する配位子交換型の拡散機構によってキャリアイオン拡散が進行することが明らかになった。また、リチウムイオン二次電池用電解液の DC-DFTB-MD シミュレーションを実現するため、リチウムイオンの DFTB 用パラメータを新たに作成した。得られたパラメータを用いて複数の有機溶媒に対してリチウムイオンの拡散に関するベンチマーク計算を実行した結果、実験値を良好に再現することが明らかになった。これにより、リチウムイオン二次電池用電解液もしくは電極・電解液を含む電池全系を対象とした大規模 DC-DFTB-MD を実現するための理論的基盤が確立された。
- (6) より高精度なプロトンダイナミクスのシミュレーションを実現するために、電子と原子核の波束を同時に取り扱う量子波束分子動力学法を新たに開発した。ベンチマークとして本手法を液体パラ水素に応用し、その挙動を精度よく再現することに成功した。また、水素吸蔵金属に対するモデルとして Pd バルクモデルおよび Pd13 クラスタモデルを対象とし、第一原理計算を用いて水素吸蔵濃度と構造およびエネルギーの変化を系統的に調べた。その結果、量子波束分子動力学シミュレーションの実行に必要なパラジウムのポテンシャルパラメータ作成に関して指針を得た。本課題により、水素吸蔵金属および合金を対象とした量子波束分子動力学シミュレーションを実現するための基盤技術を確立した。
- (7) BR の光反応サイクル上での L 型中間体におけるプロトン化シッフ塩基から Asp85 への 1 段階目のプロトン移動を解析するため、X 線自由電子レーザーによって得られた L 型中間体 4 種類の結晶構造を対象とした DC-DFTB-MD/MetaD シミュレーションを実行した。その結果、L 型中間体で特異的に出現する内部水分子 Wat452 が Thr89 を介して Asp85 へとリレー形式でプロトンを受け渡した後、生じた水酸化イオン ( $\text{OH}^-$ ) がプロトン化シッフ塩基に接近してプロトンを受け取ることにより 1 段階目の反応が進行することが明らか

になった．この際，中間体である OH が再配置（シッフ塩基への接近および配向の変化）することにより，Asp85 からのプロトンの逆流を防ぐことが示唆された．この反応は光反応サイクル開始後 2～5.25 マイクロ秒の間で最も自由エネルギー障壁が低かった．また，活性部位近傍に存在する別の内部水分子がプロトン移動経路となる Wat452 と Thr89 との間の水素結合構造を特異的に安定化させていることが明らかになった．本課題により，プロトンポンプにおいて，一方向的かつ能動的なプロトン輸送のキャリアとして OH が重要な役割を担っていることが新たに示唆された．

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 64 件中 10 件を抜粋)

- (1) “Quantum chemical approach for positron annihilation spectra of atoms and molecules”, Y. Ikabata, R. Aiba, T. Iwanade, H. Nishizawa, F. Wang, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148** (18), 184110 (9 pages) (2018). (DOI: 10.1063/1.5019805) (査読あり)
- (2) “Theoretical analysis of carrier ion diffusion in superconcentrated electrolyte solutions for sodium-ion batteries”, M. Okoshi, C.-P. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **122** (9), 2600-2609 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10589) (査読あり)
- (3) “Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of excess proton diffusion in ice Ih, Ice Ic, Ice III, and melted ice VI phases”, A. Sakti, Y. Nishimura, C. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **122** (1), 33-40 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10664) (査読あり)
- (4) “Rigorous pKa estimation of amine species using density-functional tight-binding-based metadynamics simulations”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **14** (1), 351-356 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00855) (査読あり)
- (5) “Divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics study on the formation of carbamate ions during CO<sub>2</sub> chemical absorption in amine solutions”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (11), 1230-1235 (2017). (DOI: 10.1246/bcsj.20170142) (査読あり)
- (6) “Divide-and-conquer-type density-functional tight-binding simulations of hydroxide ion diffusion in bulk water”, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **121** (6), 1362-1371 (2017). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10659) (査読あり)
- (7) “The divide-and-conquer second-order proton propagator method based on nuclear orbital plus molecular orbital theory for the efficient computation of proton binding energies”, Y. Tsukamoto, Y. Ikabata, J. Romero, A. Reyes, H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (39), 27422-27431 (2016). (DOI: 10.1039/C6CP03786K) (査読あり)
- (8) “Three pillars for achieving quantum mechanical molecular dynamics simulations of huge systems: Divide-and-conquer, density functional tight-binding, and massively parallel computation”, H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37** (21), 1983-1992 (2016). (DOI: 10.1002/jcc.24419) (査読あり)
- (9) “Contrasting mechanisms for CO<sub>2</sub> absorption and regeneration processes in aqueous amine solutions: Insights from density-functional tight-binding molecular dynamics simulations”, H. Nakai, Y. Nishimura, T. Kaiho, T. Kubota, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **647**, 127-131 (2016). (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.01.059) (査読あり)
- (10) “Divide-and-conquer-type density-functional tight-binding simulations of proton diffusion in a bulk water system”, H. Nakai, A. W. Sakti, Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B*, **120** (1), 217-221 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12439) (査読あり)

〔学会発表〕(国際会議の招待講演計 25 件中 5 件を抜粋)

- (1) “Chemical Reaction Simulations on CO<sub>2</sub> Chemical Absorption Process”, H. Nakai, *11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)*, (Munich, Germany), August 27-September 1, 2017.
- (2) “Chemical Reaction Simulations treated by Linear-Scaling Divide-and-Conquer type Density-Functional based Tight-Binding Molecular Dynamics (DC-DFTB-MD) Method”, H. Nakai, *253rd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco* (California, USA), April 2-7, 2017.
- (3) “Development of divide-and-conquer type density-functional tight-binding molecular dynamics (DC-DFTB-MD) method and its applications to chemical reaction simulations of large systems”, H. Nakai, *The 2016 Conference of Theory and Application of Computational Chemistry (TACC2016)*, (Seattle, Washington, USA), August 28-September 2, 2016.
- (4) “Nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) theory: Overview and recent progress”, H. Nakai, *9th Workshop on Mathematical Methods for Ab Initio Quantum Chemistry (MMAIQC 9)*, (Nice, France), July 5-6, 2016.
- (5) “Development of linear-scaling divide-and-conquer based density-functional tight-binding (DC-DFTB) method suitable for massively parallel computation”, H. Nakai, *Seventh Asia-Pacific*

Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 7), (Kaohsiung, Taiwan),  
January 25-28, 2016.

〔図書〕(計1件)

“化学の基本シリーズ 物理化学”, 安藤耕司, 中井浩巳, (化学同人, 2019).

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

該当なし

○取得状況(計0件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等: <http://www.chem.waseda.ac.jp/nakai/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 安藤 耕司

ローマ字氏名: ANDO, Koji

所属研究機関名: 東京女子大学

部局名: 現代教養学部 数理科学科 情報理学専攻

職名: 教授

研究者番号(8桁): 90281641

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 五十幡 康弘

ローマ字氏名: IKABATA, Yasuhiro

研究協力者氏名: 小野 純一

ローマ字氏名: ONO, Junichi

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、研究者個人に帰属されます。