

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01881

研究課題名(和文) 多参照電子論に基づく状態遷移速度計算法：無輻射失活及びプロトン共役電子移動の解析

研究課題名(英文) Multireference electronic structure theory used for computing rate constants of nonradiative decay and proton transfer reactions

研究代表者

柳井 毅 (Yanai, Takeshi)

名古屋大学・理学研究科(WPI)・教授

研究者番号：00462200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：高精度・高効率な多配置波動関数理論である密度行列繰り込み群(DMRG)法を拡張し、状態遷移を伴う反応過程での励起状態の構造・反応経路探索や状態間結合定数を頼性高く計算するための解析的微分法を開発した。高精度なエネルギー曲面や状態間結合定数の情報からフェルミの黄金律の数値計算を行い内部転換や項間交差の速度定数を評価する手法の実装も行った。ホスホールオキシド骨格の蛍光バイオプローブの無輻射失活過程の理論解析や熱活性化遅延蛍光の逆項間交差に関する速度解析シミュレーションを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

密度行列繰り込み群(DMRG)の解析的微分法は励起状態の構造・反応経路探索や状態間結合定数を頼性高く計算するのに重要な役割を担う。ホスホールオキシド骨格の無輻射失活過程の理論解析は光耐性高機能蛍光バイオプローブの開発の基盤となると考えられる。熱活性化遅延蛍光の逆項間交差に関する速度解析シミュレーションは次世代型有機EL分子材料の設計に重要な指針を与えるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The density matrix renormalization group (DMRG) method, a highly accurate and efficient multiple configuration wavefunction theory, is extended to develop an analytical gradient method for reliably calculating the structure of excited states, reaction paths, and interstate coupling constants in reaction processes involving state transitions. We have also implemented a method to evaluate the rate constants of internal conversion and intersystem crossing by numerical calculation of Fermi's golden rule from the information of highly accurate energy surfaces and inter-state coupling constants. Theoretical analysis of the radiation-free deactivation process of fluorescent bioprobes of the phosphole oxide skeleton and rate analysis simulations of the inverse term-crossing of thermally activated delayed fluorescence were achieved.

研究分野：量子化学

キーワード：多参照理論 失活速度定数 密度行列繰り込み群 解析的微分

1. 研究開始当初の背景

超耐光性蛍光色素の「無輻射失活」や光合成などのエネルギー変換に関連する「プロトン共役電子移動(PCET)」の発現に、その素過程である分子の多様な状態間の遷移が重要な役割を担う。その物理化学的理解を深め、状態遷移速度や量子収率の定量的予測ができれば、色素の耐光性向上や電荷分離の長寿命化などの機能制御に繋がると考えられている。無輻射失活およびプロトン共役電子移動(PCET)の量子過程の深い理解を得る上で量子化学計算法は有効な方法であると考えられる。量子化学計算法に基づく理論解析・シミュレーション研究において、状態遷移を伴う反応過程での励起状態の構造・反応経路探索や状態間結合定数を頼性高く計算するためのアルゴリズム開発は重要である。現在広く使われる密度汎関数理論(DFT)は単配置描像であり、多様な電子配置が参画する遷移過程の計算には必ずしも十分とは言えない。最近、高精度・高効率な多配置波動関数理論である密度行列繰り込み群(DMRG)法がその拡張性を高める理論手法として注目を浴びている。本研究では、多配置的なDMRG理論による高精度なエネルギー曲面や状態間結合定数などの微分値を求める計算手法の必要性に着目した。また、フェルミの黄金律の数値計算を行い内部転換や項間交差の速度定数を評価する理論アプローチの組み込み・拡張について焦点を当てることとした。

(1) 超耐光性蛍光色素の無輻射失活過程における状態遷移の理論予測は物質設計の鍵となる。ホスホールオキシドを基本骨格とする超耐光性蛍光色素が近年複数の合成グループによって開発されている。その耐光性を理解するためには、無輻射失活過程の詳細な機構の情報が耐光性制御設計に重要となる。この色素は誘導放出抑制(STED)顕微鏡のプロープに用いられ、耐光性が研究されている。無輻射失活の過程には非断熱遷移、円錐交差による内部転換や項間交差、振電結合などの多様な状態遷移の可能性を考慮しなければならず、その解明は実験計測と計算両方で著しい困難がある。無輻射失活の速度定数 k_{nr} のエンジニアリングが耐光性向上の戦略であり、その物理化学的理解が鍵と考えられる。別の計算対象として、光合成などのエネルギー変換に関連するプロトン共役電子移動(PCET)に着目する。電子移動(ET)とプロトン移動(PT)の独立の反応軸では高エネルギー中間状態を経なければならぬが、それらの協奏機構により有利なチャネルを経由するPCETの理解には特に興味もたれている。ETとPTともに非断熱遷移を経由した状態遷移が鍵となる。光合成系の生物模倣分子モデルにおけるPCETの機構研究が進められている。Mayer及びHammes-Schifferらの実験理論チームは、クロシン-ヒスチジン間のPCETを模した合成系(An-PhOH-py)において、マーカス理論の逆転領域、すなわち長寿命電荷分離を分光・理論解析により見いだしており、エネルギー変換系の分子設計に重要な知見を与えうると思われる。

(2) 状態遷移の理解には、構造置換による速度解析、過渡吸収分光法などの実験手法があるが、それを補う理論計算が重要な役割を担う。密度汎関数法(DFT)に基づく量子化学計算は、励起状態や電荷移動状態などが関与する反応計算へ広く適用されている。しかし、DFTは単一配置・平均場描像に基づくため、多様な電子配置が参画する遷移過程を計算するには信頼性は十分高いと言えない。状態遷移を理解するための多状態計算には、光励起、結合切り替え、スピン変換、電荷移動など多様な状態を、複数の電子配置の重ね合わせとして包括的に記述する多配置(多参照)波動関数が有力である。一方で、重ね合わせの次元は、注目する価電子数に応じて急速に増大する。申請者はこの課題に対するブレークスルーとして「密度行列繰り込み群(DMRG)」法と呼ばれる量子多体理論を量子化学計算に組み入れる開発を行い、従来不可能とされた重ね合わせ計算(例えば 10^{18} 次元)を実現し、有機系や錯

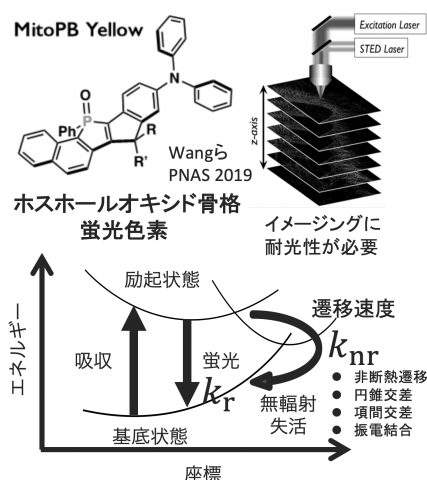


図. ホスホールオキシドを基本骨格とする超耐光性蛍光色素と無輻射失活

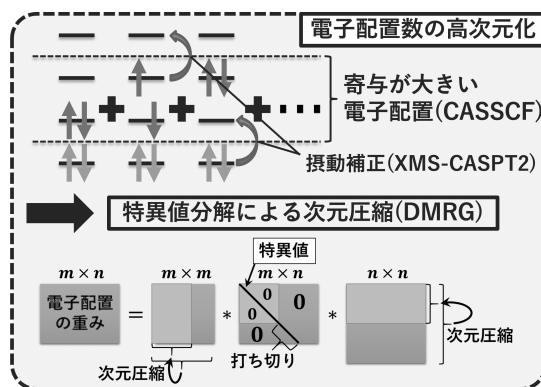


図. 多参照理論 CAS-SCF と多状態摂動補正 XMS-CASPT2 法と密度行列繰り込み群の次元圧縮。

体系への適用性を示した。また当グループは、多状態二次摂動理論との融合により、高精度な多状態多参照波動関数計算法 (DMRG-XMS-CASPT2) の開発・実装に成功している

2. 研究の目的

以下、4項目を本研究の目的とする。(i) 高精度多状態DMRG波動関数に基き、多参照理論レベルで核座標エネルギー微分と非断熱定数(NAC)を算出するアルゴリズムとソフトウェアを開発する。その為にも、DMRG波動関数の非線形パラメータの解析的微分を評価する計算法を線形応答アルゴリズムに基づき開発する。(ii) ポテンシャルプロファイルの情報および調和近似の振電結合を用いて、フェルミの黄金律の近似的数値計算から状態遷移速度を求める手法を開発する。(iii) スホールオキド色素系の輻射失活と無輻射失活過程の速度定数 k_r と k_{nr} を本手法で検討し、失活過程の分子機構を解明し、耐光性および近赤外蛍光色素の分子設計に繋げる。(iv) 高精度ポテンシャル計算と速度定数計算を実施し、プロトン共役電子移動のモデル系に応用する。

3. 研究の方法

- (1) 多状態多参照計算の解析的エネルギー核座標微分の計算プログラムの開発を行う。状態平均DMRG-SA-CASSCF法参照関数の解析微分アルゴリズムとプログラムを開発する。
- (2) ポテンシャルプロファイルの情報に基づき、フェルミの黄金律の近似的数値計算から状態遷移速度を求める手法を開発する。ポテンシャル形状の全次元計算を調和近似により省略する既報の理論をプログラム実装する。そして精度向上のための拡張を行う。
- (3) 名大ITbM山口らが近年合成したジチエノホスホールオキドの数種類の置換体について無輻射失活速度定数の計算を行う。

4. 研究成果

- (1) 新規結合摂動方程式を用いた状態平均DMRG-CASSCF理論の解析的核エネルギー勾配のアルゴリズムの開発[文献①]

本研究ではSA-DMRG-CASSCF解析的核エネルギー勾配理論が開発された。SA-DMRG-CASSCF勾配のラグランジアン原理の構築を検討する。DMRG波動関数をブロック構成で表現する多状態正準行列積状態(MPS)のすべてのパラメータを全て考慮する必要がある。これを実現するには、状態平均(SA)エネルギー関数の条件付き最小化において、ゼロ次非摂動オブジェクトとして多状態DMRG波動関数のパラメータによって満たされるすべての必要な定常条件を考慮する必要がある。Zベクトル方程式を解く効率的なアルゴリズムが開発され、1次摂動量としてのラグランジアン未定乗数を計算する。結果として得られるラグランジアン未定乗数は、ヘルマン・ファインマン定理を解析的核座標勾配に適用するために使用される。さらに、状態特定縮約密度行列(SS-RDM)を個別に計算せずSA-RDMとその摂動行列を直接計算できる新手法を開発した。この手法は複数の状態を扱うSA-DMRG-CASSCF計算を効率化できる。実装スキームの一部として、ラグランジアンにおけるアクティブ-アクティブ(AA)軌道回転の制約に関連する項を無視する。DMRG-CASSCF計算では、AA回転に対するDMRG波動関数の非不変性は、アクティブ軌道の形状に制約を課すことによって取り込める。この処理は、アクティブ-アクティブ局在化(AAL)と呼ぶ。上で述べたように、このAAL制約は、本研究における勾配実装のラグランジアンでは無視することにした。無視すると、SA-DMRG-CASSCF理論の真の解析勾配から誤差が生じる可能性がある。この近似形式の妥当性を、結合次数Mで計算されたSA-DMRG-CASSCF解析勾配が、同じMを持つ対応する数値勾配と正確に一致するかどうかで判断される。

本研究では手法的基盤としてSA-DMRG-CASSCFラグランジアンが導出され、新しいCP-DMRG-CASSCF方程式(Zベクトル方程式)を導くことに成功した。これは、従来のSA-CASSCF解析勾配理論のラグランジアン拡張として定式化された。特筆する点は、MPS最適化の過程で全DMRGブロック構成で考慮される多状態正準MPSのすべてのパラメータとそれらの決定条件の全セットがラグランジアンに完全な形で組み込まれている。さらに、サイト関数の直交化と繰り込み基底の形成が制約として考慮される。非摂動DMRG-CASSCF計算では通常、入力活性軌道の形状に、た

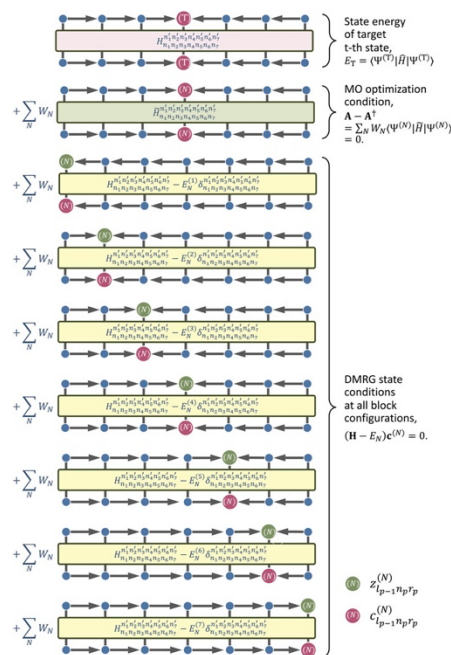


図. 多参照理論 CASSCF のラグランジアンを図形的表式。

例えばAAL条件などが明確に定義される。本手法ではそれらの制約条件が追加で課され、AA回転に対するDMRG-CASSCF波動関数の非不変性が組み入れられる。これらの制約は、解析的勾配理論としての厳密性・解析性を担保するために、ラグランジアンに含める必要がある。結果として得られるラグランジアン設定は、先行研究で導出されたDMRGラグランジアンの多状態理論への一般化として見る事ができる。

本研究の実際としては、ラグランジアン乗数を決定するためのCP-DMRG-CASSCF方程式を解く効率的なアルゴリズムの開発を達成した。先述のとおり、これらの方程式はSA-DMRG-CASSCFラグランジアンから微分によって導出される。解析的勾配アルゴリズムの計算的複雑性は、非摂動SA-DMRG-CASSCFアルゴリズムの計算複雑性と同等であるという重要な性質を見出した。さらに、各状態のSS-RDMを計算せずに非摂動および摂動SA-RDMを直接計算できるスキームを見出した。これにより、SS-RDMの計算と同等の計算コストでSA-RDMを算出できる。解析的核座標勾配は、結果として得られる1次摂動量を用いて、ヘルマン・ファイマン定理に従った定式化で評価できる。実装のスキームの一過程として、軌道局在化条件項はラグランジアンでは無視されましたが、これは前述の入力アクティブ軌道の制約に関連している。従来のSA-CASSCFラグランジアンでは、CASSCF波動関数がAA軌道回転に対して不変であるため、この制約は無視しても問題がない。本勾配アルゴリズムは、スピン固有状態DMRGモジュールに実装された。計算された解析的エネルギー勾配が、通常の次元(結合次数)の繰込基底を使用してSA-DMRG-CASSCFエネルギーの数値勾配をどの程度正確に再現するかを確認することで精度評価がなされた。結果としては、試験的なアプリケーションにおいて、SA-DMRG-CASSCF解析的核座標勾配の誤差は十分に小さいことが示された。用いた繰込基底の数(結合次数)は、DMRGの総エネルギーで十分な精度を達成するためにも必要な次元に対応するものであった。例えば、CAS(22e, 22o)を持つC₂₂H₁₄の解析的核座標勾配は、DMRG結合次数M=256を使用して、約1×10⁻⁴ Eh a. u.⁻¹の精度で予測された。解析的核座標勾配を利用して、SA3-DMRG-CASSCF理論レベルでオリゴセンの基底状態および励起状態の構造最適化を実証した。最適化された構造は数値的に安定した方法で得られた。前述のように、SA-DMRG-CASSCF解析的核座標勾配計算の計算コストは、SA-DMRG-CASSCF波動関数およびエネルギー計算と同等かそれ以下であることがわかった。残差ノルムが5×10⁻⁷ a. u. 未満のCP-DMRG-CASSCF方程式を解くために必要な反復計算回数は、テスト実証では8回以下であり、数値的に安定した収束を示した。まとめると、本数値テストから、提案されたアプローチはSA-DMRG-CASSCF理論での解析的核座標勾配を信頼性高く評価する実行可能な手段として有望であることが示された。性能評価では、SA-DMRG-CASSCF核座標勾配を評価するためのGranovskyのセミ数値勾配法の精度を比較のために調べた。この誤差は、解析的勾配アプローチでAA軌道回転に関して活性軌道の制約を無視することによって引き起こされる誤差と同じ理由で発生するようだ。Mが増加すると、AA回転がDMRG-CASSCF波動関数の変化に与える影響がますます小さくなるため、誤差は減少する。この研究では平面π共役有機分子でのみテストされたが、配位システムを含む非平面分子への適用性は、重要な多参照な電子状態を有するターゲット系である。今後の研究ではアルゴリズムについて詳細な性能評価を行う必要がある。

(2) リン架橋スチルベン類似体の量子収率の理論的解析[文献②]

リン元素のπ共役骨格への組み込みにより、機能的π電子系に対して電子構造チューニングをもたらすことができる。3価のリンの組み込みによりσ*–π*相互作用を通じてLUMOレベルの低下を生じ、さらに5価のリン中心の酸素付加によってさらに低下を増幅する。本研究は、輻射/無輻射速度定数と蛍光量子収率(Φ_F)の理論計算に基づき励起状態ダイナミクスに関する研究を行い、リン含有有機色素の光物理特性の解析の有効性を示すことができた。輻射/無輻射速度定数と蛍光量子収率(Φ_F)の理論計算に基づきリン含有有機色素の光物理特性の励起状態ダイナミクスに関する研究を行った。本研究では、3価のホスファニル基と5価のホスフィンオキシド部分が輻射・無輻射減衰プロセスにどのように影響するかを理論的に解明した。山口らによって開発されたリン架橋スチルベン類似体の4つのバリエーションに対する解析を行った。分析により光励起されたビスホスファニル架橋スチルベンの主な失活経路は、三重項状態への項間交差(ISC)であることが明らかになった。ホスフィン部分の酸化は三重項状態の相対的な不安定化によりISCが抑制されることを明らかにした。計算された速度定数は実験値の量子収率を高精度に再現することができた。HOMO-LUMOギャップの減少により、ホスフィン類似体と比較して蛍光スペクトルの赤方偏移を説明す

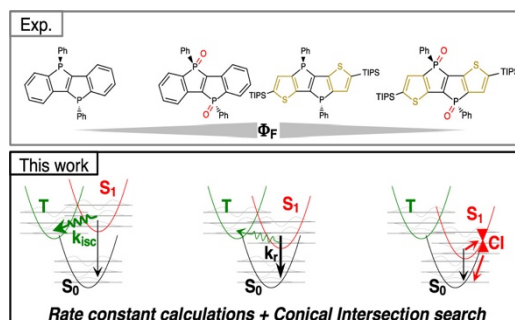


図. リン架橋スチルベン類似体の4つのバリエーション

ることができた。酸化されていない三価のP中心を持つチオフェン縮合型は、高い Φ_F 0.95という強い発光を示す。また、チオフェン置換によって誘発される比較的不安定な三重項状態により、ISC 転移が妨げられることを明らかにした。逆に、ホスフィンオキシド部分を有するチオフェン縮合類似体は、円錐交差を介して高速の内部変換を引き起こし、 Φ_F の減少に繋がることをしめした。

(3) 世代有機EL発光材料の発光効率の増幅効果の理論研究[文献③]

有機ELは、超高精細な次世代ディスプレイへの応用に向けて産業・学術の両面から注目を集めている。有機EL素子内では電氣的に励起された有機発光分子の75%は非発光性の励起三重項状態となり、その蓄積は発光量子効率低下の原因となる。これを解決するため、励起三重項状態から逆項間交差(RISC)と呼ばれるスピン反転を経て励起一重項状態へと変換して発光させる熱活性化遅延蛍光(TADF)分子が報告されている。最近では、多重共鳴(MR)効果と呼ばれる分子機構を組み込んだTADF材料(以降、MR-TADF分子と記す)が開発され、高い内部量子収率に加え、スペクトル半値幅が狭く(狭帯域)、色純度の高い発光を与える材料として注目されている。このような進展から、有機ELにおいて励起三重項を高度に利用する道筋が見え、国内外で活発に研究がなされている。TADF材料の高性能化の鍵は、律速過程であるRISC過程におけるスピン反転の高速化である。速度定数の予測式として有名なMarcus理論に基づくと、スピン反転の高速化のためには、(i)スピン-軌道相互作用を大きくすること、そして(ii)励起一重項-励起三重項エネルギー差を小さくすることが必要である。この設計指針に従って、様々なMR-TADF分子の開発が進められている。一方で、Marcusの公式では考慮されない量子的効果がRISC過程を加速することが示唆されている。近年になって、分子の振動によって強められる量子効果の重要性が指摘されるようになってきている。これとは独立して、分子が有する第二、第三、...の高次の励起三重項状態がRISC過程の促進に重要な橋渡し役を担うことが示されてきている。しかしながら、これら2つの効果を同時に考慮した計算手法は未開拓であった。本研究ではMR-TADFにおけるRISCの速度定数の新しい予測式を導出することを試みる。

本研究での導出では分子振動に起因するスピン軌道相互作用の増幅効果(T-SVC効果と呼ぶ)および複数の三重項状態が複合的にスピン反転を促進する効果(NA-SVC効果と呼ぶ)に着目した。それぞれ独立した効果であり、本手法はこの2種類のスピン反転機構を総合して考慮できる。この理論式に基づいて、RISC速度定数をシミュレーションする新しい手法を開発した。量子化学計算によって算出される分子情報を取り入れて評価することが可能である。この計算法を「2nd+HT理論」と命名した。本計算法の性能を検証するため、既知の4つのMR-TADF分子に対してRISC速度定数の計算を行った。対象分子として、標準材料である ν -DABNAおよび、九州大学の安田教授らによって開発されたBOBO-Z、BOBS-Z、BSBS-Zを選択した。これらの分子は狭帯域青色TADFを発する有望な有機発光ダイオード(OLED)材料である。2nd+HT理論のほかに、HT-SVC効果は無視した2nd+Condon理論、NA-SVC効果は無視した1st+HT理論、両方を無視した1st+Condon理論、そして古典のMarcus理論を用いたシミュレーションを通じて検証を行った。結果、逆項間交差(RISC)の速度定数を精度良く見積もる新しいシミュレーション法を開発することに成功した。理論式に基づいて、RISC速度定数の成分分解を行うことにも成功した。先の4つのMR-TADF分子の速度定数の成分構成には2種類あるという興味深い結果を得た。 ν -DABNAやBOBOは、複数の励起三重項状態($T_1 \sim T_4$)がRISC過程に寄与することが分かった。一方、BOBSやBSBSは、最低励起三重項状態 T_1 から励起一重項状態 S_1 へ直接スピン変換する機構が主要な寄与だと分かった。特に後者においては、分子振動が誘起するスピン軌道相互作用の増幅効果(HT-SVC効果)の重要性が顕在化した例になる。本研究で提案する2nd+HT理論は、多様な効果を統一的に扱えるのが強みである。

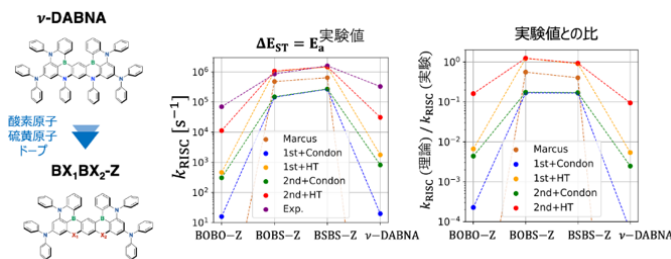


図. ν -DABNA、BOBO-Z、BOBS-Z、BSBS-Zの逆項間交差(RISC)の速度定数の計算

<引用文献>

- ① T. Iino, T. Shiozaki, T. Yanai, *J. Chem. Phys.* 2023, 158, 054107.
- ② N. Inai, S. Yamaguchi, T. Yanai, *ACS Phys. Chem. Au*, 2023, 3, 540-552.
- ③ M. Hagai, N. Inai, T. Yasuda, K. J. Fujimoto, T. Yanai, *Sci. Adv.* 2024, 10, eadk3219.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計32件（うち査読付論文 32件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 Hagai Masaya, Sugiyama Mahito, Tsuda Koji, Yanai Takeshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Artificial neural network encoding of molecular wavefunctions for quantum computing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Digital Discovery	6. 最初と最後の頁 634 ~ 650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DD00093H	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 Uemura Kazuma, Saitow Masaaki, Ishimaru Takaki, Yanai Takeshi	4. 巻 158
2. 論文標題 Local N-electron valence state perturbation theory using pair-natural orbitals based on localized virtual molecular orbitals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0143793	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 Kondo Akihiro, Fujimoto Kazuhiro J., Yanai Takeshi	4. 巻 25
2. 論文標題 A quantum chemical study on the anti-SARS-CoV-2 activity of TMPRSS2 inhibitors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20597 ~ 20605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP01723K	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 Inai Naoto, Yamaguchi Shigehiro, Yanai Takeshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Theoretical Insight into the Effect of Phosphorus Oxygenation on Nonradiative Decays: Comparative Analysis of P-Bridged Stilbene Analogs	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Physical Chemistry Au	6. 最初と最後の頁 540 ~ 552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acspchemau.3c00038	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 Fujimoto Kazuhiro J., Seki Takuya, Minoda Takumi, Yanai Takeshi	4. 巻 146
2. 論文標題 Spectral Tuning and Excitation-Energy Transfer by Unique Carotenoids in Diatom Light-Harvesting Antenna	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3984 ~ 3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c12045	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 Hagai Masaya, Inai Naoto, Yasuda Takuma, Fujimoto Kazuhiro J., Yanai Takeshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Extended theoretical modeling of reverse intersystem crossing for thermally activated delayed fluorescence materials	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eadk3219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.adk3219	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 Hattori Izumi, Hagai Masaya, Ito Masato, Sakai Mika, Narita Hiroki, Fujimoto Kazuhiro J., Yanai Takeshi, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 63
2. 論文標題 In Silico Screening and Experimental Verification of Near Infrared Emissive Two Boron Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202403829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202403829	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 Fujimoto Kazuhiro J., Hobbs Daniel C. F., Umeda Miki, Nagata Akihiro, Yamaguchi Rie, Sato Yoshitaka, Sato Ayato, Ohmatsu Kohsuke, Ooi Takashi, Yanai Takeshi, Kimura Hiroshi, Murata Takayuki	4. 巻 14
2. 論文標題 In Silico Analysis and Synthesis of Nafamostat Derivatives and Evaluation of Their Anti-SARS-CoV-2 Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Viruses	6. 最初と最後の頁 389 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/v14020389	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 Ito Masato, Shirai Shusuke, Xie Yongfa, Kushida Tomokatsu, Ando Naoki, Soutome Hiroki, Fujimoto Kazuhiro J., Yanai Takeshi, Tabata Kenichi, Miyata Yasuo, Kita Hiroshi, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Fluorescent Organic Radicals Stabilized with Boron: Featuring a SOMO-LUMO Electronic Transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202201965
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202201965	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 Takiguchi Asahi, Inai Naoto, Kang Seongsoo, Hagai Masaya, Lee Seokwon, Yanai Takeshi, Kim Dongho, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 5-Thiaporphyrinium cation: effect of sulphur incorporation on excited state dynamics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5956 ~ 5959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00522K	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 Cruz J. Cesar, Garza Jorge, Yanai Takeshi, Hirata So	4. 巻 156
2. 論文標題 Stochastic evaluation of four-component relativistic second-order many-body perturbation energies: A potentially quadratic-scaling correlation method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 224102 ~ 224102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0091973	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 Nambo Masakazu, Ghosh Koushik, Yim Jacky C.-H., Tahara Yasuyo, Inai Naoto, Yanai Takeshi, Crudden Cathleen M.	4. 巻 12
2. 論文標題 Desulfonylative Coupling of Alkylsulfones with gem-Difluoroalkenes by Visible-Light Photoredox Catalysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9526 ~ 9532
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c02233	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 Saitow Masaaki, Uemura Kazuma, Yanai Takeshi	4. 巻 157
2. 論文標題 A local pair-natural orbital-based complete-active space perturbation theory using orthogonal localized virtual molecular orbitals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084101 ~ 084101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0094777	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 Fujimoto Kazuhiro J., Minami Shota, Yanai Takeshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Machine-Learning- and Knowledge-Based Scoring Functions Incorporating Ligand and Protein Fingerprints	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19030 ~ 19039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c02822	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 Saito Ami N, Maeda Akari E, Takahara Tomoaki T, Matsuo Hiromi, Nishina Michiya, Ono Azusa, Shiratake Katsuhiko, Notaguchi Michitaka, Yanai Takeshi, Kinoshita Toshinori, Ota Eisuke, Fujimoto Kazuhiro J, Yamaguchi Junichiro, Nakamichi Norihito	4. 巻 63
2. 論文標題 Structure-Function Study of a Novel Inhibitor of Cyclin-Dependent Kinase C in Arabidopsis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Plant and Cell Physiology	6. 最初と最後の頁 1720 ~ 1728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/pcp/pcac127	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 Fujimoto Kazuhiro J., Miyashita Tomoya, Dewa Takehisa, Yanai Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Determination of FRET orientation factor between artificial fluorophore and photosynthetic light-harvesting 2 complex (LH2)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 15091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-19375-2	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 Kawashima Hiroyuki、Fukui Norihito、Phung Quan Manh、Yanai Takeshi、Shinokubo Hiroshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Planarization of a bowl-shaped molecule by triple-decker stacking	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cell Reports Physical Science	6. 最初と最後の頁 101045 ~ 101045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2022.101045	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 Fukaya Natsumi、Ogi Soichiro、Sotome Hikaru、Fujimoto Kazuhiro J.、Yanai Takeshi、Baumer Nils、Fernandez Gustavo、Miyasaka Hiroshi、Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 144
2. 論文標題 Impact of Hydrophobic/Hydrophilic Balance on Aggregation Pathways, Morphologies, and Excited-State Dynamics of Amphiphilic Diketopyrrolopyrrole Dyes in Aqueous Media	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 22479 ~ 22492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c07299	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 Iino Tsubasa、Shiozaki Toru、Yanai Takeshi	4. 巻 158
2. 論文標題 Algorithm for analytic nuclear energy gradients of state averaged DMRG-CASSCF theory with newly derived coupled-perturbed equations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054107 ~ 054107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0130636	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 Ueda Ayaka、Aihara Yusuke、Sato Shinya、Kano Keiko、Mishiro-Sato Emi、Kitano Hiroyuki、Sato Ayato、Fujimoto Kazuhiro J.、Yanai Takeshi、Amaike Kazuma、Kinoshita Toshinori、Itami Kenichiro	4. 巻 18
2. 論文標題 Discovery of 2,6-Dihalopurines as Stomata Opening Inhibitors: Implication of an LRX-Mediated H ⁺ -ATPase Phosphorylation Pathway	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Chemical Biology	6. 最初と最後の頁 347 ~ 355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscchembio.2c00771	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 Noto Naoki, Yada Akira, Yanai Takeshi, Saito Susumu	4. 巻 62
2. 論文標題 Machine Learning Classification for the Prediction of Catalytic Activity of Organic Photosensitizers in the Nickel(II) Salt Induced Synthesis of Phenols	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202219107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202219107	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 Masteran Conner, Kumar Ashutosh, Teke Nakul, Gaudel Bimal, Yanai Takeshi, Valeev Edward F.	4. 巻 158
2. 論文標題 Comment on "Canonical transcorrelated theory with projected Slater-type geminals" [J. Chem. Phys. 136, 084107 (2012)]	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 057101 ~ 057101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0135257	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 Fujimoto Kazuhiro J., Minowa Fumika, Nishina Michiya, Nakamura Shunta, Ohashi Sayaka, Katayama Kota, Kandori Hideki, Yanai Takeshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Molecular Mechanism of Spectral Tuning by Chloride Binding in Monkey Green Sensitive Visual Pigment	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1784 ~ 1793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03619	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 Saitow Masaaki, Hori Keisuke, Yoshikawa Ayaka, Shimizu Ryosuke Y., Yokogawa Daisuke, Yanai Takeshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Multireference Perturbation Theory Combined with PCM and RISM Solvation Models: A Benchmark Study for Chemical Energetics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8324 ~ 8336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c05944	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 Fujimoto Kazuhiro J., Minoda Takumi, Yanai Takeshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Spectral Tuning Mechanism of Photosynthetic Light-Harvesting Complex II Revealed by Ab Initio Dimer Exciton Model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10459 ~ 10470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c04457	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 Phung Quan Manh, Muchammad Yasin, Yanai Takeshi, Ghosh Abhik	4. 巻 1
2. 論文標題 A DMRG/CASPT2 Investigation of Metalloporphyrins: Quantifying Ligand Noninnocence in Archetypal 3d and 4d Element Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 2303 ~ 2314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00417	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 該当する

1. 著者名 Nomoto Atsuro, Inai Naoto, Yanai Takeshi, Okuno Yukihiro	4. 巻 126
2. 論文標題 Substituent and Solvent Effects on the Photoisomerization of Cinnamate Derivatives: An XMS-CASPT2 Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 497 ~ 505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c08504	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 Kawano Shin-ichiro, Nakaya Masato, Saitow Masaaki, Ishiguro Atsuki, Yanai Takeshi, Onoe Jun, Tanaka Kentaro	4. 巻 144
2. 論文標題 Thermally Stable Array of Discrete C60s on a Two-Dimensional Crystalline Adlayer of Macrocycles both in Vacuo and under Ambient Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6749 ~ 6758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c13610	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 Fujimoto Kazuhiro J., Hobbs Daniel C. F., Umeda Miki, Nagata Akihiro, Yamaguchi Rie, Sato Yoshitaka, Sato Ayato, Ohmatsu Kohsuke, Ooi Takashi, Yanai Takeshi, Kimura Hiroshi, Murata Takayuki	4. 巻 14
2. 論文標題 In Silico Analysis and Synthesis of Nafamostat Derivatives and Evaluation of Their Anti-SARS-CoV-2 Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Viruses	6. 最初と最後の頁 389 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/v14020389	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 Uehara Takahiro N, Nonoyama Takashi, Taki Kyomi, Kuwata Keiko, Sato Ayato, Fujimoto Kazuhiro J, Hirota Tsuyoshi, Matsuo Hiromi, Maeda Akari E, Ono Azusa, Takahara Tomoaki T, Tsutsui Hiroki, Suzuki Takamasa, Yanai Takeshi, Kay Steve A, Itami Kenichiro, Kinoshita Toshinori, Yamaguchi Junichiro, Nakamichi Norihito	4. 巻 63
2. 論文標題 Phosphorylation of RNA Polymerase II by CDKC;2 Maintains the Arabidopsis Circadian Clock Period	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Plant and Cell Physiology	6. 最初と最後の頁 450 ~ 462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/pcp/pcac011	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 Hayashi Manami, Saitow Masaaki, Uemura Kazuma, Yanai Takeshi	4. 巻 160
2. 論文標題 Quasi-degenerate extension of local N-electron valence state perturbation theory with pair-natural orbital method based on localized virtual molecular orbitals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 194105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0204419	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 Fujimoto Kazuhiro J., Tsuzuki Yuta A., Inoue Keiichi, Yanai Takeshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Molecular Mechanisms behind Circular Dichroism Spectral Variations between Channelrhodopsin and Heliorhodopsin Dimers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5788 ~ 5794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.4c00879	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 T. Yanai
2. 発表標題 Analytic Nuclear Energy Gradients of State Averaged DMRG-CASSCF Theory
3. 学会等名 17th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Yanai
2. 発表標題 Analytic Nuclear Energy Gradients of State Averaged DMRG-CASSCF Theory
3. 学会等名 5th Conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳井毅
2. 発表標題 Use of Boltzmann machine quantum state ansatz for molecular wave function solver
3. 学会等名 World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳井毅
2. 発表標題 量子化学計算の大規模化・高精度化による挑戦
3. 学会等名 俯瞰ワークショップナノテクノロジー材料分野 区分別分科会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳井毅
2. 発表標題 ニューラルネットワーク符号化波動関数計算の量子アルゴリズムの開発
3. 学会等名 スーパーコンピュータワークショップ2022「複雑電子系の理論・計算科学（招待講演）」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳井毅
2. 発表標題 Basic things of multiconfigurational wavefunction methods
3. 学会等名 Virtual Winter School on Computational Chemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳井毅
2. 発表標題 ニューラルネットワーク波動関数を用いた量子化学計算法
3. 学会等名 第24回情報論的学習理論ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021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
研究協力者	藤本 和弘 (Fujimoto Kazuhiro)	名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・准教授 (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	斎藤 雅明 (Saitow Masaaki)	名古屋大学・理学部・准教授 (13901)	

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			
米国	QSimulate, inc			
ノルウェー	UiT Norges arktiske universitet			
米国	UNIVERSITY OF ILLINOIS URBANA-CHAMPAIGN			