

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」  
平成19年度採択研究代表者

中辻 博

特定非営利活動法人 量子化学研究協会 研究所長(理事長)

## 超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と 計算科学基盤技術の構築

### § 1. 研究実施の概要

物質科学の世界は、Schrödinger 方程式によって代表される量子的科学原理によって支配されている。従って、これらの基礎方程式を正確に解く方法の開発は、正確な予言を可能にするため、極めて重要である。我々は既に Schrödinger 方程式を正確に解く方法を発表してきたが、本研究では、その方法論・アルゴリズムのさらなる開発を行い、一般の原子・分子系の極めて精密な Schrödinger 解を得る方法を開発する。これにより、化学研究に予言的な理論の新風を吹き込み、その飛躍的な発展を計りたい。また、同時に、我々が作り上げた信頼度の高い基底・励起状態理論である SAC/SAC-CI 法の計算精度と効率を高めるとともに、その応用分野を巨大系にまで広め、SAC/SAC-CI 科学の拡大を進める。特にこの方法を結晶や蛋白質・DNA などに応用し、その光・電子過程を研究する。これによって、現代物質科学の興味ある現象を、小分子から巨大分子系までシームレスに精度良く同じ方法論で研究することが可能になる。

本研究課題では、上記の基本構想の下に、次の三つの研究項目を実施した。

1. 正確な予言学としての量子化学の確立
2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
3. 巨大分子系の量子化学

「正確な予言学としての量子化学の確立」では、正確な波動関数の構造論と Scaled Schrödinger 方程式の導入により、Schrödinger 方程式を正確に解く道を開いてきた。これに基づき Free Complement Local Schrödinger Equation 法 (FC LSE 法)を提案し、一般的な原子・分子系 Schrödinger 方程式を精密に解く方法論の開発を行ってきた。平成 21 年度は、この方法を有機化学等で普通に見られる分子系に応用することが出来るよう、**1. From Atoms to Molecule (FATM) 法、2. Local Sampling 法、3. 反対称化高速アルゴリズム**、の 3 つの重要な新しいアイデアを提

案した。これらの方法は、化学式に代表される化学の局所性と Transferability に習ったものであり、Schrödinger 方程式の解の性質に沿ったものである。このため、計算の実行が従来法に比べて極めて容易になることが分かっており、その完成が急がれる。また、本手法が原理的に並列化に極めて向いていることを確かめた。特に 1 の FATM 法を利用すれば、計算律速部位のサンプリング点における関数評価だけでなく、その後の行列積や対角化の行列次元も大きく減らすことができ、計算全体に対する高い並列化度の実現が期待される。

「SAC/SAC-CI 科学の拡大」では、まずダイレクトアルゴリズム SAC-CI SD 法のプログラム開発を完了し、種々の系に応用した。また SAC-CI 理論に基づく磁気円二色性スペクトルの計算プログラムの開発し、幾つかの分子に応用した。生体分子の研究に重要な円二色性(CD)スペクトルの理論では、DNAの螺旋構造とCDスペクトルの関連を明らかにし、DNA螺旋構造を理論とCDスペクトルから予測する方法への道筋をつけた。また、ホモキラリティの起源の解析のためアミノ酸の短波長領域吸収について系統的な帰属を行った。内殻電子励起・イオン化スペクトルの高精度研究を行い、スペクトルの振動構造を解明した。さらに、金属表面触媒によるメタノール酸化反応過程、有機 EL 分子の発光過程、視物質であるレチナール蛋白質における励起エネルギーの制御機構を明らかにした。

「巨大分子系の量子化学」では、巨大なシステムを効率良く、高精度に計算できる SAC/SAC-CI プログラムの開発や、その並列計算法の開発を行っている。また、光誘起相転移のメカニズムを解明するため、TTF-TCNEをモデル物質として巨大系の SAC/SAC-CI 計算を行い、その初期過程がドミノ的ではなく協奏的に起こる可能性を示唆する結果を得た。

## § 2. 研究実施体制

### (1)「中辻グループ」

①研究分担グループ長: 中辻 博(特定非営利活動法人 量子化学研究協会、研究所長(理事長))

### ②研究項目

#### 1. 正確な予言学としての量子化学の確立

- Free ICI LSE 法の解法の完成
- 主要な原子の計算
- 分子の計算
- 並列化アルゴリズムの開発
- シミュレーション技法の構築
- 時間依存系 Schrödinger 方程式の解析的解法とその応用
- Dirac-Coulomb 方程式の一般的な分子系への応用

#### 2. SAC/SAC-CI 科学の拡大

- DNA、人工 DNA の構造論
- SAC-CI QM/MM 法の開発とその応用

### 3. 巨大分子系の量子化学

- 分子性結晶に対する Giant SAC-CI 法の改良
- TTF-TCNE 系光誘起相転移のメカニズムの解明
- Giant SAC-CI の非周期系への拡張

#### (2)「波田グループ」

①研究分担グループ長:波田 雅彦(首都大学東京、教授)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- MCD 計算プログラムの開発
- 円二色性および磁気円二色性の精密な理論的予測
- 生体内分子のホモキラリティの起源に関する研究

#### (3)「江原グループ」

①研究分担グループ長:江原 正博((共)自然科学研究機構、教授)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- 光機能分子の電子過程の解析と設計
- 超励起状態の理論精密分光と反応の理論
- ダイレクトアルゴリズムSAC-CI general-R法と応用
- 表面スペクトロスコピー
- 光触媒化学の理論研究

#### (4)「長谷川グループ」

①研究分担グループ長:長谷川 淳也(京都大学大学院、講師)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- レチナール蛋白質のカラー・チューニング機構の解明
- 生体分子における光化学化学過程の理論的研究

## § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

## 「中辻グループ」

### 「正確な予言学としての量子化学の確立」[1,2]

我々は、Schrödinger 方程式・相対論 Dirac-Coulomb 方程式の正確な解を計算する理論として、Free Complement (FC)法等の方法を開発してきた。さらに、積分の困難を解消するため Local Schrödinger Equation (LSE)法を提案し、原子・分子系に対する計算上の原理的な問題はすべて取り除かれた。[1,2]今年度我々は、より一般的な原子・分子に対して現実的な計算時間での計算を可能とするため、**1. From Atoms to Molecule (FATM) 法**、**2. Local Sampling 法**、**3. 反対称化高速アルゴリズム**、の 3 つの重要な新しい手法を提案した。これらは、化学式に代表される化学の局所性と Transferability に基づいたものであり、分子系 Schrödinger 方程式の解の本質に即したものである。

1 の「From Atoms to Molecule (FATM) 法」では、原子や構成フラグメントの精密波動関数から分子波動関数を効率的に構築する。精密な解が既に求められている原子部位は改良する必要がなく、分子の化学結合とそれに伴う電子の再配列のみを行えば良く、効率的に分子波動関数を構築することができる。

2 の「Local sampling 法」では、Monte Carlo 法を代表とするサンプリング手法の弱点である Randomness から来る計算量(物理量や各種プロパティ)の非連続性がないと同時に分子上のあらゆる同原子に対して Transferable に同一サンプリング点を利用できるという特色がある。この性質により、ポテンシャルカーブやその他の物理量の連続性が保証され、その滑らかな連続関数の微分から力の定数や Anharmonicity なども自然に計算することが可能になった。

図 1 にこれらの手法を用いて計算した  $H_2$  分子のポテンシャルカーブを記している。このカーブ上に示した赤の点は Sims と Hagstrom によって計算された極めて正確な結果であり、我々の計算結果はこれと完全に一致している。

3 の「反対称化高速アルゴリズム」は、電子同士の非識別性のために必要な電子座標の反対称化を高速に行う手法である。反対称化の置換演算の総数は  $N$  個の電子に対して  $N!$  であるが、単なる数字を扱う LSE 法では行列式の計算は単に  $N^3/3$  オーダーにすぎない。我々の波動関数は露わに相関関数を含むためこれより複雑ではあるが、それでも  $N$  の多項式のオーダー( $N^{4-6}$  程度)で計算を可能とするアルゴリズムとなっている。

H21 年度はこれらの基盤アルゴリズムを融合し、一般多電子原子・分子系に対し精密解を得るためのより一般的なプログラムの開発を進めてきた。これにより計算可能な原子・分子系を飛躍的に拡大することができ、現在までに 14 電子系の  $N_2$ ,  $C_2H_2$ (アセチレン)等のテスト計算を行い将来の展望も見えてきた。また、FATM 法の基礎となる主要な原子の精密な計算も行い、有機化学分

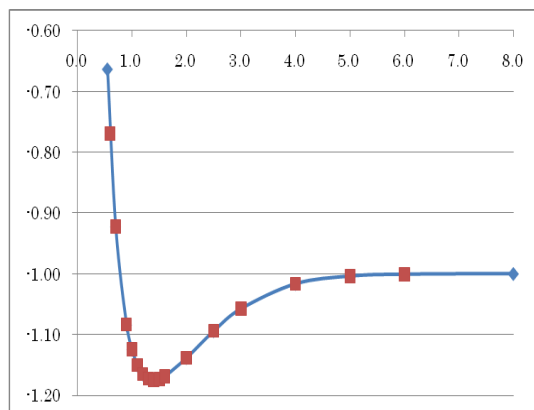


図 1. 水素分子のポテンシャルカーブ

子の最も基礎元素であるC, N, O原子に対し、実験値から見積もられた絶対エネルギーと $10^{-3}$  a.u.の誤差で化学精度を満足する精密な解が得られた(表 1)。現在、より精密解を得る計算とより多電子原子・分子系の計算を継続し行っている。

表 1. C, N, O 原子の計算結果

	No. Elec.	Energy (a.u.)			$\Delta E = E_{LSE} - E_{Exact}$	Correlation energy (%)
		Numerical HF	FC LSE	Estimated exact		
<b>C</b>	6	-37.688 618 96	<b>-37.845</b> 492	-37.845 0	<b><math>-4.92 \times 10^{-4}</math></b>	<b>100.31</b>
<b>N</b>	7	-54.400 934 21	<b>-54.586</b> 720	-54.589 2	<b><math>2.48 \times 10^{-3}</math></b>	<b>98.68</b>
<b>O</b>	8	-74.809 398 47	<b>-75.064</b> 756	-75.067 3	<b><math>2.54 \times 10^{-3}</math></b>	<b>99.01</b>

また、サンプリング手法を基礎とするLSE法は、原理的に並列化に極めて向いている。さらに、1のFATM法を用いることで、サンプリング後の行列積や行列対角化の次元を減らすことができる。そのため、計算全体に対して非常に高い並列化度の実現が期待でき、次世代スパコンレベルのプロセッサ数に対する並列計算にも対応できる指針が具体的に建てられた。図2にLiH分子における簡単な並列化のTiming testの結果を示す。左図はPentiumDのCPUを備えたごく普通のPCを利用したPCクラスターでの計算を示し、16CPUでCPU数の増加に対しほぼLinearスケールのスピードアップが得られている。右図は分子科学研究所(IMS)におけるスーパーコンピュータ(PrimeQuest)上での計算で、64CPUまでのテスト計算に対しLinearを超えるスピードアップが得られている。

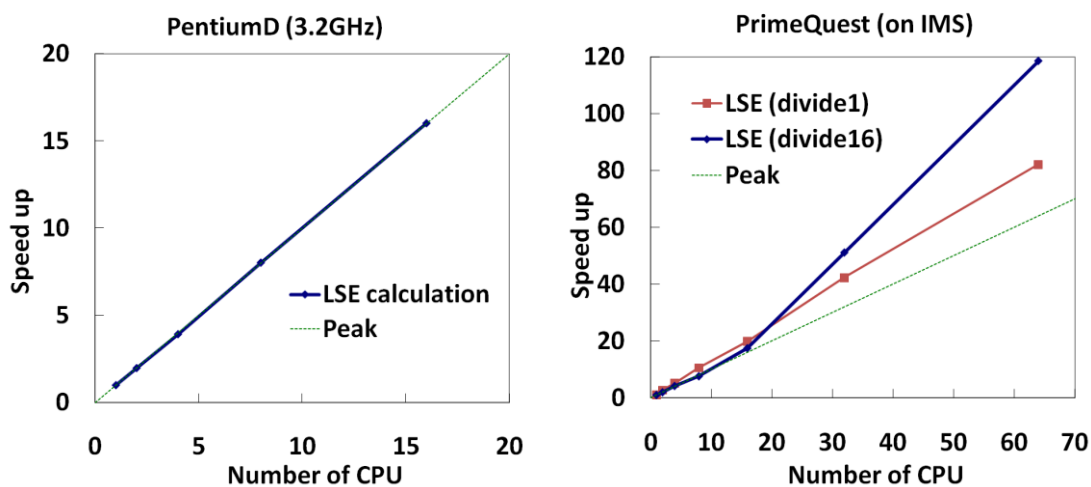


図 2. LiH (Order=4)の並列化 Timing test (左図: PC クラスタ, 右図: IMS スーパーコンピュータ)

## 「SAC/SAC-CI科学の拡大」[3,4]

### CD/MCD スペクトルの方法と DNA の構造解析

円二色性(CD)スペクトルの研究に関しては、CD スペクトルの座標原点依存性の除去を含む SAC-CI プログラムが完成し、これらの成果を用いた研究を開始している。

円二色性(CD)スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造を調べるために非常によく用いられており、例えば、右巻きと左巻きで、正負逆の CD スペクトルが観測されるが、その理論的考察はほとんど行われていない。平成 20 年度までに、構成分子の一つであるデオキシグアノシン (dG) をターゲットとして計算を行い、dG の実験 CD スペクトルは anti-dG の SAC-CI CD スペクトルとはよく一致しているのに対して、syn-dG の SAC-CI CD スペクトルとは反対になっていて、dG は溶液中で anti であることを示した。

DNA 中では核酸塩基は、他の核酸塩基とスタッキングや水素結合をしている。実験構造から、左巻き DNA である Z-DNA は強くスタッキングしていることが分かっている。強くスタッキングした Z-DNA の円二色性(CD)スペクトルでは、核酸塩基1個のスペクトルと異なり、300 nm 付近に強い負の符号が現れる。そこで、Z-DNA の構造から2個の核酸塩基を含む図のような構造を取り出して、スタッキングと水素結合が吸収(UV)及び円二色性(CD)スペクトルに与える影響について考察した。UV スペクトル(図 3(a))において、水素結合の SAC-CI スペクトル(青線)は実験スペクトル(黒)とよく一致しているが、スタッキングの SAC-CI スペクトル(赤色)は 2 個に分裂している。これは水素結合によって最低励起状態が大きくシフトしているためである。300 nm 付近の CD スペクトル(図 3(b))では、スタッキングの SAC-CI スペクトル(赤色)は実験スペクトル(黒色)と同様に負の符号を持つが、水素結合の SAC-CI スペクトル(青色)はこの領域で正の値しか持たない。このことから 300 nm 付近の CD スペクトルの符号はスタッキング相互作用が非常に重要であることが示された。以上より DNA 中の主な相互作用である水素結合及びスタッキングは UV・CD スペクトルに大きな影響を与えることが分かった。現在、スタッキングと水素結合を両方含む(4個の核酸塩基を含む)モデルの計算を行っている。

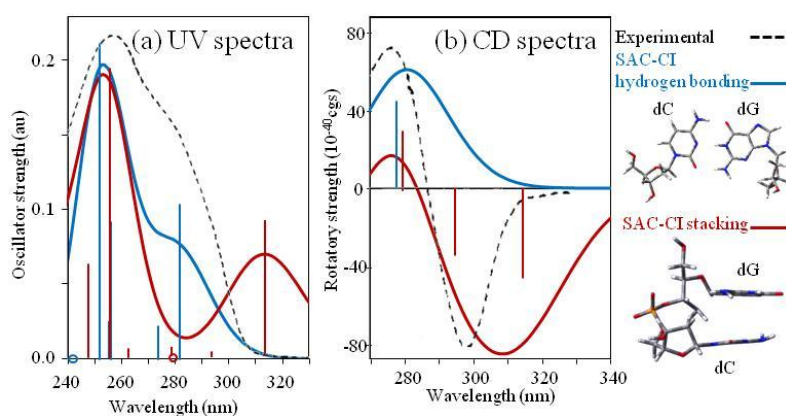


図3. DNA 中のスタッキングと水素結合

## 「巨大分子系の量子化学」

### (a)TTF-TCNE 系光誘起相転移のメカニズムの解明

光誘起相転移とは、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の巨視的な相転移を促して結晶の性質が全く変わる現象であり、そのメカニズムやダイナミクスはドミノ現象(図4)として説明され興味もたれている。光誘起相転移を起こす例として TTF (Tetrathiafulvalene)-CA (p-Chloranil)は分子性結晶として有名である。この系は等間隔の中性相に光を当てると2量体化したイオン性相に転移することが分かっている。本研究では、TTF-CA のモデルとして TTF-TCNE (Tetracyanoethylene)の分子性結晶 (TTF-TCNE)<sub>10</sub>を用いて Giant SAC-CI 法により計算した。

図5の(TTF-TCNE)<sub>10</sub>の励起状態の計算では、Oscillator strength は結晶全体に広がった、全対称な励起状態のみ大きな値を持ち、それ以外の局所的に励起するような励起状態の Oscillator strength は値を持たない。

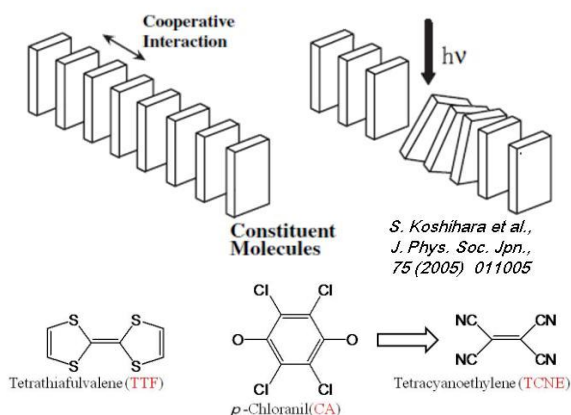


図4. TTF-CA (TCNE)の光誘起相転移

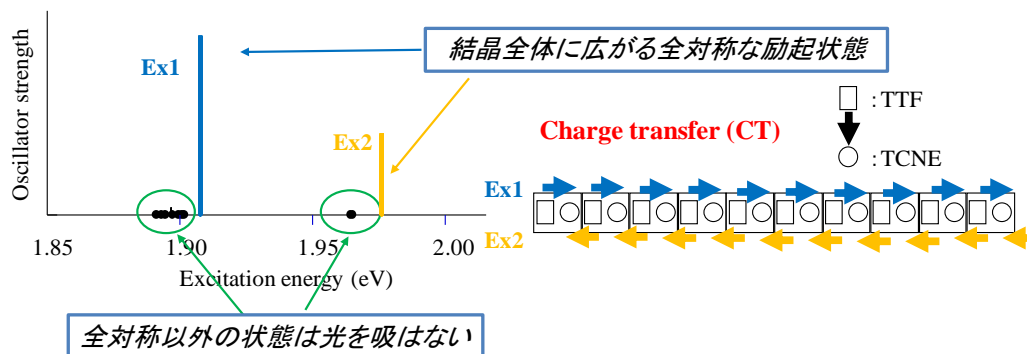


図5. TTF-TCNE 結晶の吸収スペクトル

従って、(TTF-TCNE)<sub>10</sub>に光を当てると強度を持つ Ex1 または Ex2 に励起し、Ex1 への励起では青矢印のように、Ex2 への励起では黄矢印のように、分子全体が同時に協奏的に動くと考えられる。このメカニズムは「協奏的メカニズム」と呼ばれるべきものであり、局所的な変形が順次伝搬する「ドミノ倒しメカニズム」(図4)ではないと考えられる。

そこで、系全体が垂直励起状態から協奏的に同時に動くときの励起状態のポテンシャルを計算すると、2量体化したところで、安定になることが確かめられた。以上より、等間隔に並んだ中性相の TTF-CA(TCNE)結晶に光が照射されると、結晶全体に広がった全対称な励起状態に励起し、

分子全体が同時に2量体化する「協奏的メカニズム」(図6)により、イオン性相へと相転移する可能性を示唆していて興味深い。このメカニズムは、以前から提唱されていた局所的に転移する「ドミノ倒しメカニズム」(図4)とは異なるものである。この2つのメカニズムでは「協奏的メカニズム」の方が速いプロセスである等、ダイナミクスに大きな差異があり、実験的検証が望まれる。

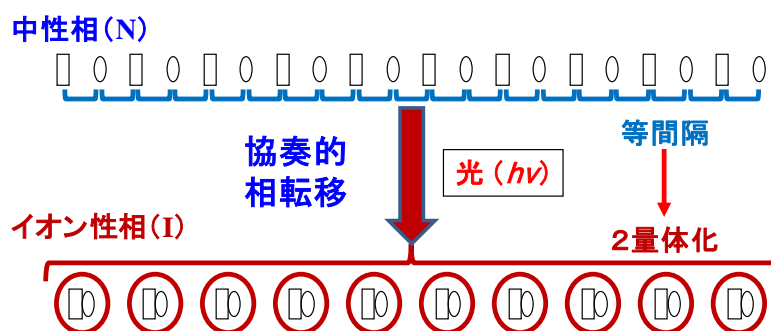


図6. 協奏的メカニズム

#### (b) Giant SAC-CI 法の改良と非周期系への拡張

巨大分子系の電子状態理論 Giant SAC/ SAC-CI 法については、現段階のプログラムは分子性結晶を対象に計算することができる。しかし、計算効率や扱える結晶単体のサイズや次元など改良すべき点も多い。そこで、計算効率のアップや対象となる分子を多様化するため、アルゴリズムの検討及びプログラムの改良を行った。同時に、Giant SAC/SAC-CI 法を DNA や蛋白質のような複雑な非周期系へと応用するアルゴリズム・プログラム開発に着手した。

#### 「波田グループ」[1]

円二色性(CD)/磁気円二色性(MCD)スペクトルは、一般的なスペクトルと違って正負両方の値を取り、帰属が困難なスペクトルの解釈に非常に有用である。しかし一般に CD/MCD スペクトルは複雑な形状をしていることが多く、その解析の困難さゆえにスペクトルが未帰属の分子も多数存在している。よって CD/MCD の理論的再現および予言は、高い信頼性でスペクトルを解析するために必要不可欠である。CD/MCD は磁気現象のひとつであり、我々は磁気遮蔽効果の研究[1]と並行して研究を進めてきた。

計算プログラムは完成しているので、今年度はそれを用いて、以下の分子に関して MCD 強度を計算した。実験値との定量的一致は十分ではないが、MCD 強度の符号や絶対値の傾向などについては、計算は実験結果を定性的に再現している。今後は、direct SAC-CI プログラムへ MCD 計算ルーチンの組み込みを行い、高精度・大規模系への応用を図る。

CD スペクトルの研究では、L-プロリン、L-バリンの計算を行い、L-アラニンとの結果の比較・検討を行った。3 種全てのアミノ酸で 7 eV 付近に特徴的な正のピークが観測されているが、アラニン





## 「長谷川グループ」

昨年度は赤・緑・青の色覚を司る錐体視物質におけるレチナール蛋白質について、蛋白質環境が色素分子の励起エネルギーを制御する物理化学的なメカニズムと生物学的な起源を世界に先駆けて報告した。本年度は、QM/MM 法と SAC-CI 法による理論ミュレーション計算を行い、これまでの実験結果を再現することに成功し、提唱したメカニズムの妥当性を示した。[2]

蛍ルシフェリンについても、我々が提唱した蛍光カラー・チューニング機構に基づいて、蛍光波長を人工制御する指針を示し、実証のための理論ミュレーションを行った。[3]その結果、図 1 に示すように、Arg223Ala, Glu344Ala, Asp422Ala の triple mutation により、赤色蛍光を示す蛍ルシフェリンが設計できることを計算により示した。これは、電荷を持つアミノ酸を中性無極性アミノ酸に変位させることで、蛍光を短波長シフトさせる要因を消去したことによる。

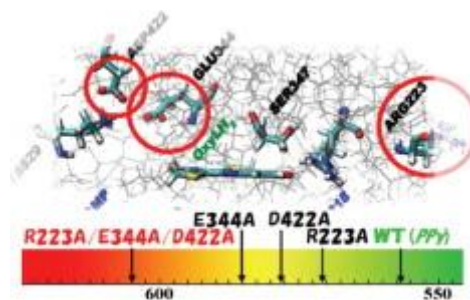


図1. 蛍ルシフェリンにおいて、Arg223Ala, Glu344Ala, Asp422Ala の triple mutant による赤色蛍光の予測。

長波長シフトした蛍光を示すことが知られている橙色蛍光蛋白質 mKO、赤色蛍光蛋白質 DsRed について、発光色変化の起源を明らかにし、新しいタンパク質の分子設計指針を提案した。QM/MM 法と SAC-CI 法により励起状態を計算し、現象として見られる赤方シフトは、色素自体の  $\pi$  系拡張効果(赤方シフト)とアミノ酸残基による静電ポテンシャル効果(青方シフト)の相殺の結果であることを明らかにした(図 2)。このような意外な結果は理論計算によって初めて明らかになり、同時に蛍光エネルギーを制御する分子設計指針を与えた。励起状態をより安定化させるような静電ポテンシャルをアミノ酸置換により導入できることを提案し、シミュレーション計算により確認した[1]。

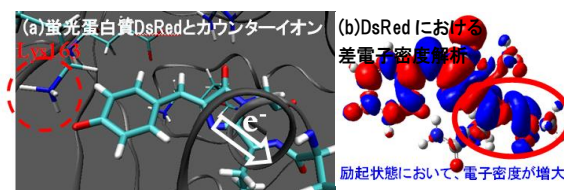


図2. 蛍光蛋白質 DsRed における分子内電荷移動と電荷アミノ酸側差による蛍光カラー・チューニング

また、色素集合体の基底・励起状態の分子構造を決定できる QM/MM 法の開発を進めており、複数の QM 領域を含む系が計算できるように拡張し、幾つかの系に応用した。[4]

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

[中辻グループ]

- [1] H. Nakatsuji and H. Nakashima, “Free Complement Method for Solving the Schrödinger Equation: How Accurately Can We Solve the Schrödinger Equation”, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* **19**, 47–60 (2009).
- [2] H. Nakatsuji and H. Nakashima, “How does the Free Complement Wave Function Become Accurate and Finally Exact for Hydrogen Atom Starting from the Slater and Gaussian Initial Functions and for Helium Atom on the Cusp Conditions?”, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2248 (2009).  
DOI: 10.1002/qua.22109
- [3] T. Miyahara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Circular Dichroism and Absorption Spectroscopy for Three-membered Ring Compounds Using Symmetry-adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1215–1226 (2009).  
DOI: 10.1246/bcsj.82.1215
- [4] R. Fukuda, S. Hayaki, and H. Nakatsuji, “Valence ionization spectra of group six metal hexacarbonyls studies by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method”, *J. Chem. Phys.* **131**, 174303-1-10 (2009).  
DOI: 10.1063/1.3257963

#### [波田グループ]

- [1] Y. Honda, A. Kurihara, Y. Kenmochi, and M. Hada, “Excitation and Circular Dichroism Spectra of (+)-(S,S)-bis(2-Methylbutyl) chalcogenides”, *Molecules* **15**, 2357–2373 (2010).  
DOI: 10.3390/molecules15042357
- [2] N. Miyake, D. Yamaki, and M. Hada, “Magnetic Shielding in Carbon Nanotube”, *AIP Conf. Proc* 2009, in press.

#### [江原グループ]

- [1] M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, “Relativistic Effect in the K-shell Ionizations: SAC-CI general-R Study based on DK2 Hamiltonian”, *Chem. Phys.* **356**, 195–198 (2009).  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.029
- [2] T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, “Possible Reaction Pathway in Methanol Oxidation on Pt and Ag Surface Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study”, *Surface Science* **603**, 641–646 (2009).  
DOI: 10.1016/j.susc.2009.01.003
- [3] M. Ehara and H. Nakatsuji, “Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules”, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* **20**, 103–124 (2009).

- [4] M. Ehara, J.R. Gour, and P. Piecuch, “Low-lying Valence Excited States of Open-shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-attached and Ionized Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Methodologies”, *Mol. Phys.* **107**, 871–880 (2009).  
DOI: 10.1080/00268970802672668
- [5] Y. Lu and M. Ehara, “Electronic Structure and Optical Properties of Chelating Hetero-Atomic Conjugated Molecules: A SAC-CI Study”, *Theor. Chem. Acc.* **124**, 395–408 (2009).  
DOI: 10.1007/s00214-009-0629-6
- [6] M. Promkatkaew, S. Suramitr, T. K. Karpkird, S. Namuangruk, M. Ehara, and S. Hannongbua, “Absorption and Emission Spectra of Ultraviolet B Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method”, *J. Chem. Phys.* **131**, 224306-1-10 (2009).  
DOI: 10.1063/1.3264569
- [7]. R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto, and K. Ohno, “Valence ionized states of iron pentacarbonyl and  $\eta$  5-cyclopentadienyl cobalt dicarbonyl studied by symmetry-adapted cluster-configuration interaction calculation and collision-energy resolved Penning ionization electron spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* **132**, 084302-1-12 (2010).  
DOI: 10.1063/1.3319778
- [8] M. Ehara, “High-precision *Ab initio* Core-level Spectroscopy”, *J. Phys. Conf. Series.* **194**, 012006-1-8 (2009).  
DOI: 10.1088/1742-6596/194/1/012006

#### [長谷川グループ]

- [1] J. Hasegawa, T. Ise, K. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki, and Y. Shiro, “Excited States of Fluorescent Proteins, mKO and DsRed: Chromophore-protein Electrostatic Interaction Behind the Color Variations”, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2971–2979 (2010).  
DOI: 10.1021/jp9099573
- [2] K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Color tuning mechanism in human red, green, and blue cone visual pigments: SAC-CI theoretical study”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1140–1148 (2009).  
DOI: 10.1246/bcsj.82.1140
- [3] N. Nakatani, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Artificial Color Tuning of Firefly Luminescence: Theoretical Mutation by Tuning Electrostatic Interactions between Protein and Luciferin”, *Chem. Phys. Lett.* **469**, 191–194 (2009).  
DOI:10.1016/j.cplett.2008.12.062

- [4] Y. Kiyota, J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, and H. Nakatsuji, “A multi-core QM/MM approach for the geometry optimization of chromophore aggregate in protein”, *J. Comp. Chem.* **30**, 1351–1359 (2009).

DOI:10.1002/jcc.21156