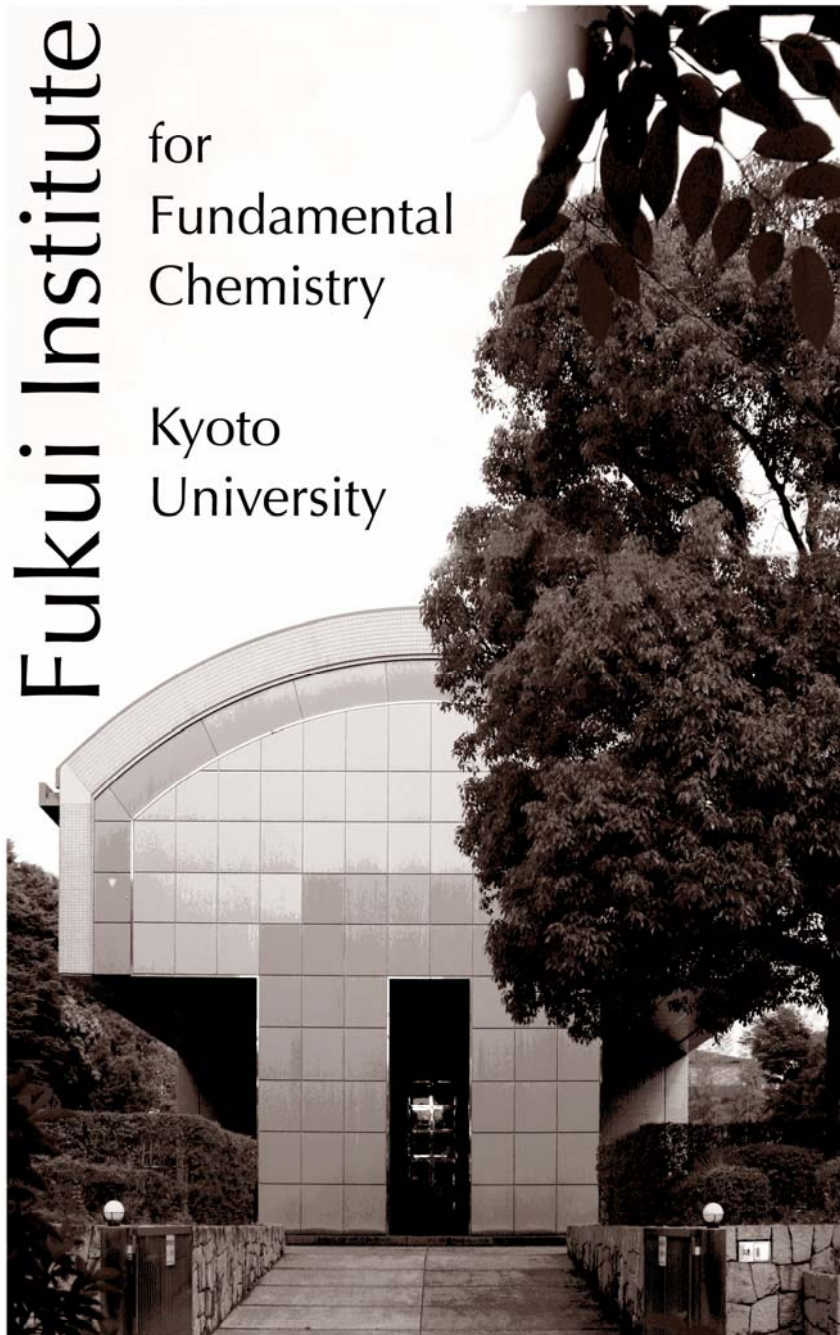


京都大学  
福井謙一記念研究センター

**Annual Report  
2008**

# 年報 2008



Fukui Institute

for  
Fundamental  
Chemistry

Kyoto  
University

京都大学  
福井謙一記念研究センター

## はじめに

2008年度（平成20年度）の京都大学福井謙一記念研究センターの活動をまとめた年報をお届けします。はじめに当センターの歴史を簡単にご紹介します。ご承知のように故福井謙一京都大学名誉教授はフロンティア軌道理論を提案したご功績により1981年（昭和56年）にわが国で始めてノーベル化学賞を受賞されました。福井先生が京都大学ご退官後に研究を続けられるため、京都市、産業界、財界などのご支援で1985年（昭和60年）に財団法人「基礎化学研究所」が設立されました。大きな研究所ではなく、専任研究員数名の規模でしたが、研究のレベルは高く、当時の研究員は現在、東京大学、名古屋大学、分子科学研究所の教授になり、理論化学分野でトップクラスの研究者として活躍しています。この基礎化学研究所は福井先生のご逝去の後に、2002年（平成14年）に本学に寄贈され、福井謙一記念研究センターとなり、現在にいたっています。正規教員としては、理論研究部門、総合研究部門に准教授各1名を持っているに過ぎませんが、優れた博士研究員に研究活動の機会を与える制度を持ち、多数の若手研究者が研究にいそしんでいます。この博士研究員のうち6名はセンターの雇用で、福井センターフェローと呼ばれ、自分自身のアイデアで自由闊達に研究できる身分を保証しています。この福井センターフェローの他に、福井謙一記念研究部第一のリーサーリーダー諸熊奎治先生がJST（科学技術振興機構）の予算で5名の博士研究員を雇用され、合計11名もの優秀な博士研究員が当センターで研究に励んでいます（2009年（平成21年）7月現在）。私達は、この福井センターフェローが若手研究者の登竜門となることを期待していますが、実際に、この福井センターフェローから現在京都大学准教授、名古屋大学特任准教授、Tartu大学（エストニア共和国）准教授、分子科学研究所助教（3名）、山形大学研究員、早稲田大学講師、九州大学助教を輩出しています。

2006年度（平成18年度）には、福井謙一記念研究部第一を立ち上げ、世界的な量子化学研究者の諸熊奎治分子科学研究所名誉教授を米国エモリー大学からリーサーリーダーに迎えておりましたが、2009年度（平成21年度）からは福井謙一記念研究部第二も設置し、名古屋大学名誉教授（前副学長）の大峯巖先生をリーサーリーダーとして招聘し、研究体制を拡大しております。昨年の年報の巻頭言でも御紹介しましたが、諸熊奎治先生は、2008年（平成20年度）恩賜賞・日本学士院賞を受賞され、福井セン

ターは、よろこびに包まれました。記念講演会・祝賀会も同年6月に盛大に行なわれました。また、本年3月には日本化学会名誉会員にも掲載されました。

当センターは国際活動も活発で、2005年（平成17年）に当時のセンター長の中辻博先生が中心になって、第1回日本・チェコ理論化学・計算化学シンポジウムをプラハで開催し、2007年（平成19年）の12月には第2回日本・チェコ・スロバキアの理論化学・計算化学シンポジウムが当センター主催で開催されました。2009年9月（平成21年）にはブラチスラバで第3回日本・チェコ・スロバキア理論化学・計算化学シンポジウムを開催し、3カ国の交流を深める予定です。当センターは、今後も、理論化学・計算化学分野におけるわが国の窓口の役割を果たし、国際協力活動を展開して行きたいと考えております。

例年11月下旬もしくは12月上旬に福井センターシンポジウムを開催しており、学外からのトップクラスの研究者による特別講演、運営委員の講演、ならびに京都大学内外からのポスター発表を行っております。研究発表のレベルは高く、特別講演に来られた講師からも高い評価を得ております。

当センターでは上で述べましたように規模も大きくはありませんが、研究活動は活発で、京都大学あるいは国内外との共同研究も進めて行きたいと考えております。福井謙一先生がフロンティア軌道理論によりノーベル化学賞を受賞され、また、極限反応座標を提唱されましたが、福井先生ご自身、生前「実験結果を大切に」といつも話していらっしやいました。私達も、実験科学者との共同研究は重要であり、当センターでも実験分野との共同研究を活発化したいと考え、そのような取り組みを組織して行きたいと考えております。

この年報により、当センターの活動に興味をお持ち頂き、また、その興味から共同研究が生まれ、それが当センターの一層の発展に結びついて欲しいと願っています。最後になりましたが、当センターの順調な活動も、偏に工学研究科、理学研究科、化学研究所のご協力、ご援助の賜物であり、ここに心から御礼申し上げる次第です。

平成21年7月

京都大学福井謙一記念研究センター長 榎 茂 好

# 目 次

はじめに	京都大学福井謙一記念研究センター長 榊 茂好	i
<b>I 専任教員・スーパーバイザー</b>		
1.	教員組織	1
2.	教員プロフィール	2
(1)	センター長	2
(2)	副センター長	3
(3)	スーパーバイザー	5
(4)	専任教員	15
(5)	リサーチリーダー	17
3.	教員研究紹介	18
<b>II 博士研究員</b>		
1.	博士研究員組織	35
2.	博士研究員プロフィール	36
<b>III 研究広報活動</b>		
1.	福井謙一記念研究センターシンポジウム	51
2.	諸熊奎治リサーチリーダー恩賜賞・日本学士院賞受賞記念講演会	51
3.	福井謙一記念研究センターセミナー	52
<b>IV 研究業績</b>		
1.	専任教員	53
2.	リサーチリーダー	65
3.	博士研究員	71
<b>資料</b>		
1.	福井謙一記念研究センター シンポジウムプログラム	139
2.	諸熊奎治リサーチリーダー恩賜賞・日本学士院賞受賞記念講演会・祝賀会 プログラム	149
3.	福井謙一記念研究センターセミナー プログラム・ポスター	156

## I 専任教員・スーパーバイザー

## 1. 教員組織

(平成20年度)

職		氏名	備考
センター長		榎 茂 好	工学研究科分子工学専攻
総合研究部門	副センター長	田 中 功	工学研究科材料工学専攻
理論研究部門	副センター長	太 田 隆 夫	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
協 議 員	工学研究科長	大 塚 幸一郎	工学研究科材料化学専攻
	理学研究科長	加 藤 重 樹	理学研究科化学専攻
	化学研究所長	時 任 宣 博	化学研究所物質創製化学研究系
総合研究部門 スーパーバイザー	教 授	赤 木 和 夫	工学研究科高分子化学専攻
	教 授	今 堀 博	物質－細胞統合システム拠点 (工学研究科分子工学専攻)
	教 授	佐 藤 直 樹	化学研究所複合基盤化学研究系
	教 授	杉野目 道 紀	工学研究科合成・生物化学専攻
	教 授	吉 川 研 一	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
理論研究部門 スーパーバイザー	教 授	有 賀 哲 也	理学研究科化学専攻
	教 授	加 藤 重 樹	理学研究科化学専攻
	教 授	田 中 文 彦	工学研究科高分子化学専攻
	教 授	山 本 量 一	工学研究科化学工学専攻
	准教授	高 田 彰 二	理学研究科生物科学専攻
総合研究部門	准教授	石 田 俊 正	専任 (工学研究科合成・生物化学専攻協力講座)
理論研究部門	准教授	佐 藤 徹	専任 (工学研究科分子工学専攻協力講座)
福井謙一記念 研究部第一	リサーチリーダー	諸 熊 奎 治	研究員 (学術研究奨励)

## 2. 教員プロフィール

## (1) センター長

【氏名 (ふりがな)】	榊 茂好 (さかき しげよし)
【職名】	センター長、教授
【所属】	工学研究科 分子工学専攻
【研究室】	桂キャンパス A4棟 023号室
【直通電話】	075-383-2544
【FAX】	075-383-2799
【電子メールアドレス】	sakaki@moleng.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_02/">http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_02/</a>
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	遷移金属元素を含む複合電子系の構造、電子状態、反応過程の理論化学
【研究内容キーワード】	電子状態理論・遷移金属錯体・反応解析・触媒作用・励起状態
【最終学歴】	1974年3月 京都大学工学研究科燃料化学専攻博士課程単位取得退学
【学位】	1974年11月 工学博士 (京都大学)
【略歴】	1975年4月 熊本大学工学部助手、1982年1月 同助教授、1990年4月 同教授を経て、2002年4月より京都大学工学研究科教授、現在に至る。
【在外研究歴】	1984年2月-1985年2月 仏国Strasbourg大学CNRS研究員
【所属学会】	日本化学会、触媒学会、近畿化学協会、ケイ素化学協会、American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. T. Amano, N. Ochi, H. Sato and S. Sakaki, "Oxidation Reaction by Xanthine Oxidase. Theoretical Study of Reaction Mechanism", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>129</b>, 8131-8138 (2007).</li> <li>2. N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, "Theoretical Study of C-H and N-H -Bond Activation Reactions by Titanium (IV)-Imido Complex. Well Understanding based on Orbital Interaction and Theoretical Proposal for N-H -Bond Activation of Ammonia", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>129</b>, 8615-8624 (2007).</li> <li>3. H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, "Theoretical Study of Low-Spin, High-Spin, and Intermediate Spin States of [FeIII(pap)]<sup>+</sup>. Mechanism of Light-Induced Excited Spin Trapping", <i>J. Phys. Chem. A</i>, <b>111</b>, 5515-5522 (2007).</li> <li>4. A. Sugiyama, Y. -y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, "Why Does Fluoride Anion Accelerate Transmetalation Between Vinylsilane and Palladium(II)-Vinyl Complex? Theoretical Study" <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>130</b>, 12975-12985 (2008).</li> <li>5. Y. Ohnishi, Y. nakao, H. Sato, and S. Sakaki, "Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP) for Bulky Ligand of Transition Metal Complexes", <i>J. Phys. Chem. A</i>, <b>112</b>, 1946-1955 (2008).</li> <li>6. N. Nakatani, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, "Theoretical Study of Dioxygen Binding Process in Iron(III) Catechol Dioxygenase: "Oxygen Activation" vs. "Substrate Activation" <i>J. Phys. Chem. B</i>, <b>113</b>, 4826-4836 (2009).</li> </ol>

## (2) 副センター長

【氏名 (ふりがな)】	田中 功 (たなか いさお)
【職名】	副センター長、教授
【所属】	工学研究科 材料工学専攻
【研究室】	吉田キャンパス 工学部物理系校舎 量子材料学研究室
【直通電話】	075-753-5465
【FAX】	075-753-5447
【電子メールアドレス】	tanaka@cms.MTL.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://cms.mtl.kyoto-u.ac.jp/tanaka.html
【研究分野】	材料科学
【現在の研究課題】	セラミック基礎科学, 計算材料科学
【研究内容キーワード】	量子材料設計、第一原理計算、電子エネルギー損失分光、X線吸収分光
【最終学歴】	1987年3月大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻博士後期課程修了
【学位】	1987年3月大阪大学工学博士
【略歴】	1987年4月日本学術振興会特別研究員(PD)、1987年6月大阪大学産業科学研究所・助手、1993年4月京都大学工学部・助手、1996年5月京都大学大学院エネルギー科学研究科・助教授、2001年7月 京都大学大学院工学研究科・助教授、2003年12月 京都大学大学院工学研究科・教授
【在外研究歴】	1992年4月-1993年3月ドイツ マックスプランク金属研究所・客員研究員 (アレキサンダー・フォン・フンボルト財団奨学研究員)
【所属学会】	日本金属学会、日本セラミックス協会、日本鉄鋼協会、応用物理学会、American Ceramic Society、Materials Research Society
【学会活動】	<i>Journal of American Ceramics Society</i> フェロー・編集委員、 <i>World Academy of Ceramics</i> 会員、 <i>Journal of Physics : Condensed Matter</i> 編集委員、日本金属学会評議員
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. First-principles investigation of atomic structures and stability of proton-exchanged layered sodium titanate M. Mori, Y. Kumagai, K. Matsunaga, and I. Tanaka, <i>Phys. Rev. B</i>, <b>79</b> (2009) 144117</li> <li>2. W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, P. Puschnig, and C. Ambrosch-Draxl, All-electron Bethe-Salpeter calculations for shallow-core x-ray absorption near-edge structures <i>Phys. Rev. B</i> <b>79</b>, (2009) 041102.</li> <li>3. K. Yuge, A. Seko, Y. Koyama, F. Oba, and I. Tanaka, First-principles-based phase diagram of the cubic BNC ternary system <i>Phys. Rev. B</i> <b>77</b>, (2008) 094121</li> <li>4. I. Tanaka and F. Oba, First principles calculations for modern ceramic science and engineering <i>J. Phys: Condens. Matter</i> <b>20</b>, (2008) 064215</li> <li>5. A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Structure and stability of a homologous series of tin oxides <i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>100</b>, (2008) 045702</li> <li>6. H. Ikeno and I. Tanaka, Effects of Breit interaction on the L-2,L-3 x-ray absorption near-edge structures of 3d transition metals <i>Phys. Rev. B</i> <b>77</b>, (2008) 075127.</li> <li>7. K. Yuge, A. Seko, A. Kuwabara, F. Oba, and I. Tanaka, Ordering and segregation of a Cu<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub>(111) surface: A first-principles cluster expansion study <i>Phys. Rev. B</i> <b>76</b>, (2007) 045407.</li> <li>8. A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J. E. Lowther, W. Y. Ching, and I. Tanaka, Recent advances in new hard high-pressure nitrides <i>Adv. Mater.</i> <b>18</b>, (2006) 2933-48.</li> </ol>
【学術関係の受賞】	ドイツ政府 フィリップ・フランツ・フォン・ジーボルト賞(2008年) ルーマニア科学アカデミー ドラゴミール・フルムゼスコ賞 (2006年) 米国セラミックス学会 リチャード・フルラース賞 (2004年)



【氏名 (ふりがな)】	太田 隆夫 (おおた たかお)
【職名】	副センター長、教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 理論研究部門
【研究室】	理学部物理第一教室 422
【直通電話】	075-753-3740
【FAX】	075-753--3811
【電子メールアドレス】	takao@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.ton.scphys.kyoto-u.ac.jp/nonlinear/">http://www.ton.scphys.kyoto-u.ac.jp/nonlinear/</a>
【研究分野】	相転移理論・非平衡系の統計物理学
【現在の研究課題】	非平衡ソフトマター物理学
【研究内容キーワード】	高分子共重合体・ミクロ相分離・共連結構造・パターン形成
【最終学歴】	1977年1月京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻博士課程修了
【学位】	1977年1月理学博士 (京都大学)
【略歴】	1979年7月九州大学理学部助手、1987年8月お茶の水女子大学理学部助教授、1991年1月お茶の水女子大学理学部教授、1999年4月広島大学大学院理学研究科教授、2004年1月京都大学基礎物理学研究所教授、2006年7月京都大学大学院理学研究科教授、
【在外研究歴】	1978年9月-1979年6月 米国 Pittsburgh 大学物理 (David. Jansnow 教授) (Mellon 財団研究員)
【所属学会】	日本物理学会、中性子科学会、数理生物学会
【学会活動】	学術会議連携会員
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. T. Sakaue and T. Ohta, Probing Nonequilibrium Fluctuations through Linear Response, <i>Phys. Rev. E</i> <b>77</b>, 050102R (2008)</li> <li>2. M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura, Takao Ohta, Growth Dynamics of Domains in Ternary Fluid Vesicles, <i>Biophysical Journal</i> <b>92</b>, 115-125 (2007)</li> <li>3. H. Shoji, K. Yamada, D. Ueyama and Takao Ohta, Turing patterns in three dimensions, <i>Phys. Rev. E</i> <b>75</b>, 046212(13) (2007)</li> <li>4. H. Tokuda, V. S. Zykov, and Takao Ohta, External forcing and feedback control of nonlinear dissipative waves, <i>Phys. Rev. E</i> <b>75</b>, 066203(11) (2007)</li> <li>5. M. Kaga and Takao Ohta, Shrinkage Dynamics of a Vesicle in Surfactant Solutions, <i>Eur. Phys. J. E</i> <b>21</b>, 91-98 (2006)</li> <li>6. H. Tokuda and Takao Ohta, Entrainment and modulation of nonlinear dissipative waves under external forcing, <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i>, <b>75</b>, 064005 (2006)</li> <li>7. N. Yoshinaga, K. Yoshikawa and Takao Ohta, Different pathways in mechanical unfolding/folding cycle of a single semiflexible polymer, <i>European Physical Journal E</i> <b>17</b>, 485-491 (2005)</li> </ol>

## (3) スーパーバイザー

【氏名 (ふりがな)】	赤木 和夫 (あかぎ かずお)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 高分子化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A棟 機能高分子合成分野 (赤木研究室)
【直通電話】	075-383-2595
【FAX】	075-383-2760
【電子メールアドレス】	akagi@fps.polym.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	高分子化学、液晶化学、物質化学
【現在の研究課題】	導電性、液晶性、発光性、階層らせん性の共役系高分子の合成と性質
【研究内容キーワード】	導電性高分子、液晶性共役高分子、不斉液晶反応場、階層構造制御
【最終学歴】	京都大工学研究科博士後期課程
【学位】	工学博士
【略歴】	福井大工助手、筑波大物質工講師、助教授、教授、同大学院数理物質科学研究科教授、学際物質科学研究センター長
【在外研究歴】	カリフォルニア大学サンタバーバラ校交換研究員、コーネル大学客員研究員
【所属学会】	日本化学会、高分子学会、日本液晶学会、アメリカ化学会
【学会活動】	文部科学省科研費 (特定領域研究、2005-2008) 「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」領域代表、Chair of 18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers (2008)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, K. Akagi, "Macroscopically Aligned Helical Conjugated Polymers in Orientation-Controllable Chiral Nematic Liquid Crystal Field", <i>Macromolecules</i>, <b>42</b>, 1817 (2009).</li> <li>2. M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, "Helical Carbon and Graphitic Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Film using Morphology-Retaining Carbonization", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>130</b>, 10880 (2008).</li> <li>3. K. Akagi, "Helical Polyacetylene Synthesized in Chiral Nematic Liquid Crystal", <i>Handbook of Conducting Polymers, Third Edition, Conjugated Polymers</i>, Eds. T. A. Skotheim and J. R. Reynolds. CRC Press, <b>3</b>, p.3-14 (2007).</li> <li>4. K. Akagi, "Liquid Crystalline Conjugated Polymers - Synthesis and Properties", <i>Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances</i>, Ed. by A. Ramamoorthy, Springer, chap. <b>9</b>, p.249 - 275 (2007).</li> <li>5. M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, "Highly Twisted Helical Polyacetylene with Morphology Free From Bundle of Fibrils Synthesized in Chiral Liquid Crystal Reaction Field", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>129</b>, 8519 (2007).</li> <li>6. K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, "Synthesis of Helical Polyacetylene in Chiral Nematic Liquid Crystals using Crown Ether Type Binaphthyl Derivatives as Chiral Dopants", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>127</b>, 14647 (2005).</li> <li>7. H. Goto, K. Akagi, "Optically Active Conjugated Polymers Prepared from Achiral Monomers by Polycondensation in a Chiral Nematic Solvent", <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, <b>44</b>, 4322 (2005).</li> </ol>
【学術関係の受賞】	日本化学会学術賞 (1999年度)、日産科学賞 (2000年度)、日本液晶学会賞論文賞 (2001年度)、つくば賞 (2001年度)、高分子学会賞 (2002年度)、文部科学大臣表彰科学技術賞 (2005年度)、筑波大学名誉教授称号授与 (2009年度)

【氏名 (ふりがな)】	今堀 博 (いまほり ひろし)
【職名】	教授
【所属】	物質-細胞総合システム拠点 (工学研究科 分子工学専攻)
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 002 号室
【直通電話】	075-383-2566
【FAX】	075-383-2571
【電子メールアドレス】	imahori@scl.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/">http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/</a>
【研究分野】	有機化学・光化学
【現在の研究課題】	人工光合成・有機太陽電池
【研究内容キーワード】	ポルフィリン・フラーレン・ナノチューブ・自己組織化・電子移動
【最終学歴】	1990年3月京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
【学位】	1990年3月理学博士 (京都大学)
【略歴】	1990年4月米国ソーク生物学研究所博士研究員、1992年4月大阪大学産業科学研究所助手、1999年11月大阪大学大学院工学研究科助教授、2001年12月科学技術振興機構さきがけ研究代表者 (兼任)、2002年2月京都大学大学院工学研究科教授、2002年9月京都大学福井謙一記念研究センタースーパーバイザー (兼任)、2007年10月京都大学アイセムス教授
【所属学会】	日本化学会、光化学協会、電気化学会、米国化学会、米国電気化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. H. Imahori, T. Umeyama, "Donor-Acceptor Nanoarchitecture on Semiconducting Electrodes for Solar Energy Conversion," <i>J. Phys. Chem. C</i> (Feature Article), <b>113</b>, 9029-9039 (2009).</li> <li>2. A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, J.-K. Park, D. Kim, H. Imahori, "Supramolecular Donor-Acceptor Heterojunctions by Vectorial Stepwise Assembly of Porphyrins and Coordination-Bonded Fullerene Arrays for Photocurrent Generation," <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>131</b>, 3198-3200 (2009).</li> <li>3. T. Umeyama, H. Imahori, "Carbon Nanotube-Modified Electrodes for Solar Energy Conversion," <i>Energy Environ. Sci.</i> (Perspective), <b>1</b>, 120-133 (2008).</li> <li>4. H. Imahori, "Creation of Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Systems," <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> (Award Accounts), <b>80</b>, 621-636 (2007).</li> <li>5. T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, "Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles," <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>127</b>, 1216-1228 (2005).</li> </ol>
【学術関係の受賞】	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 2002年SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines)-JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award</li> <li>2. 2004年光化学協会賞</li> <li>3. 2006年日本学術振興会賞</li> <li>4. 2006年日本化学会学術賞</li> <li>5. 2007年東京テクノ・フォーラム21 ゴールド・メダル賞</li> <li>6. 2007年大阪科学賞</li> <li>7. 2007年ナイスステップ研究者</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	佐藤 直樹 (さとう なおき)
【職名】	教授
【所属】	化学研究所 複合基盤化学研究系 分子集合解析研究領域
【研究室】	宇治キャンパス化学研究所本館 C-339 号室
【直通電話】	0774-38-3080
【FAX】	0774-38-3084
【電子メールアドレス】	naokis@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/labos/is2/scope_J.html">http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/labos/is2/scope_J.html</a>
【研究分野】	有機物性化学
【現在の研究課題】	有機結晶・薄膜の構造・電子構造・電子物性の相関研究
【研究内容キーワード】	有機半導体・有機薄膜・分子集合体・電子分光・界面物性・分子系構築
【最終学歴】	1976年3月東京大学大学院理学系研究科化学専門課程修士課程修了
【学位】	1983年3月理学博士 (東京大学)
【略歴】	1976年4月分子科学研究所分子集団研究系技官、1984年4月熊本大学理学部助手、1987年4月東京大学教養学部助教授、1992年5月京都大学化学研究所教授
【在外研究歴】	1989年5月-7月スウェーデンLinköping 大学物理学科 (William R. Salaneck 教授) (Visiting Scholar)
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、日本分光学会、分子科学会
【学会活動】	日本化学会有機結晶部会長、日本化学会有機結晶ディビジョン主査、分子科学会運営委員
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. R. Murdey, N. Sato and M. Bouvet, Frontier electronic structures in fluorinated copper phthalocyanine thin films studied using ultraviolet and inverse photoemission spectroscopies, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> <b>455</b>, 211-218 (2006).</li> <li>2. H. Yoshida, K. Inaba and N. Sato, X-ray diffraction reciprocal space mapping study of the thin film phase of pentacene, <i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>90</b> 181930 [3 pages] (2007).</li> <li>3. K. Katoh and N. Sato, Preparation and characterization of a <math>\pi</math>-conjugated donor-accepter-type ligand molecule with redox abilities, <i>Chem. Lett.</i> <b>37</b>, 618-619 (2008).</li> <li>4. H. Yoshida and N. Sato, The crystallographic and electronic structures of three different polymorphs of pentacene, <i>Phys. Rev. B</i> <b>77</b>, 235205 [11 pages] (2008).</li> <li>5. J. Tsutsumi, T. Sasamori, H. Yoshida, N. Tokitoh, N. Sato, S. Kato, I. Muzikante and O. Neilands, A noncentrosymmetric crystal structure of a zwitterionic compound, pyridinium 5,7-dihydro-5,7-dioxo-6H-cyclopenta [b] pyridin-6-ylide, realized by weak hydrogen bonds, <i>J. Mol. Struct.</i> <b>920</b>, 52-60 (2009).</li> <li>6. T. Hiramatsu, T. Sasamori, H. Yoshida, N. Tokitoh and N. Sato, Reversible polymorphic crystalline transition of a push-pull-type molecule: {4-[4,5-bis-(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malono- nitrile (BMDCM), <i>J. Mol. Struct.</i> <b>922</b>, 30-34 (2009).</li> </ol>
【学術関係の受賞】	1985年4月日本化学会 (第34回) 進歩賞受賞

【氏名 (ふりがな)】	杉野目 道紀 (すぎのめ みちのり)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 合成・生物化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A4棟 306号室
【直通電話】	075-383-2723
【FAX】	075-383-2722
【電子メールアドレス】	suginome@sbchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/suginome-lab/">http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/suginome-lab/</a>
【研究分野】	有機合成化学・有機元素化学・精密高分子合成
【現在の研究課題】	有機ホウ素化合物の新合成法開拓・光学活性らせん高分子の化学
【研究内容キーワード】	遷移金属触媒, 有機ホウ素化合物, 有機ケイ素化合物, 不斉重合
【最終学歴】	1993年3月京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程修了
【学位】	1993年3月京都大学博士 (工学)
【略歴】	1993年5月京都大学工学部助手、2002年6月京都大学大学院工学研究科助教授、2004年2月京都大学大学院工学研究科教授
【在外研究歴】	1998年9月-1999年8月米国 Massachusetts Institute of Technology (Gregory C. Fu教授) (文部省在外研究員 (若手))
【所属学会】	日本化学会、高分子学会、有機合成化学協会、ケイ素化学協会、American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. T. Yamamoto, M. Suginome, "Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Metal-Binding Sites as New Polymer-Based Chiral Ligands for Asymmetric Catalysis," <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i>, <b>48</b>, 539 (2009).</li> <li>2. T. Ohmura, A. Kijima, M. Suginome "Synthesis of 1-Borylisoindoles via Palladium-Catalyzed Dehydrogenation/C-H Borylation of Isoindolines," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>131</b>, 6070 (2009).</li> <li>3. H. Ihara, M. Suginome, "Easily Attachable and Detachable ortho-Directing Agent for Arylboronic Acids in Ruthenium-Catalyzed Aromatic C-H Silylation," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>131</b>, 7502 (2009).</li> <li>4. M. Shirakura, M. Suginome, "Nickel-Catalyzed, Regio- and Stereoselective Hydroalkynylation of Methylene cyclopropanes with Retention of the Cyclopropane Ring, Leading to the Synthesis of 1-Methyl-1-Alkynylcyclopropanes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>131</b>, 5060 (2009).</li> <li>5. M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome, "Palladium-Catalyzed trans- and cis-Carboboration of Alkynes Tethered to Chloroborane with Organozirconium Reagents: Ligand-Dependent Complementary Stereoselectivity," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>130</b>, 2918 (2008).</li> <li>6. H. Noguchi, K. Hojo, M. Suginome, "Boron-Masking Strategy for the Selective Synthesis of Oligoarenes via Iterative Suzuki-Miyaura Coupling," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>129</b>, 758 (2007).</li> </ol>
【学術関係の受賞】	平成10年度日本化学会進歩賞 平成13年度ケイ素化学協会奨励賞, 平成17年 Nagoya Silver Medal, 平成17年 Mukaiyama Award

【氏名 (ふりがな)】	吉川 研一 (よしかわ けんいち)
【職名】	教授
【所属】	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
【研究室】	理学研究科 吉川研究室
【直通電話】	075-753-3749
【FAX】	075-753-3779
【電子メールアドレス】	yoshikaw@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.yklab.jp/">http://www.yklab.jp/</a>
【研究分野】	非線形科学・生命物理学
【現在の研究課題】	1 非平衡開放系での時間的・空間的秩序の自発的生成に関する研究 2 生命現象の物理学
【研究内容キーワード】	非平衡開放系・時空間的秩序の自己生成・自己組織化・高分子物理学
【最終学歴】	1976年5月京都大学大学院工学研究科博士課程修了
【学位】	1976年5月工学博士 (京都大学)
【略歴】	1976年10月徳島大学教養部講師、 1979年 4月徳島大学教養部助教授、 1988年 4月名古屋大学教養部助教授、 1990年11月名古屋大学教養部教授、 1991年 4月名古屋大学大学院人間情報学研究科教授、 1998年 4月京都大学大学院理学研究科教授、 2002年 9月京都大学福井謙一記念研究センター兼任教授 (現在に至る)、 1998年10月~1999年6月 Universite Louis Pasteur 客員教授、 2009年 2月ENS, Paris 客員教授
【在外研究歴】	長期のものはなし
【所属学会】	物理学会、日本化学会、生物物理学会など
【学会活動】	Vise Chair, Commission C-6, International Union of Pure and Applied Physics、 など
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. H.Toyama, K.Yoshikawa, H.Kitahata, "Homogenization of a Phase- Separated Droplet in a Polymer Mixture Caused by Dielectric Effect of a Laser", <i>Phys. Rev. E</i> , <b>78</b> , 060801 (2008). 2. Y. Takenaka, H. Nagahara, H. Kitahata and K. Yoshikawa. "Large-scale on-off switching of genetic activity mediated by the folding-unfolding transition in a giant DNA molecule: A hypothesis", <i>Phys. Rev. E</i> , <b>77</b> , 031905 (2008). 3. T. Yanao, K. Yoshikawa, "Elastic origin of chiral selection in DNA wrapping", <i>Phys. Rev. E</i> , <b>77</b> , 021904 (2008). 4. M.Horning, A.Isomura, K.Agladze, K.Yoshikawa, "Liberation of a pinned spiral wave by a single stimulus in excitable media", <i>Phys. Rev. E</i> , <b>79</b> , 026218 (2009). 5. T.Saito, T.Iwaki, K.Yoshikawa, "Small anion with higher valency retards the compaction of DNA in the presence of multivalent cation", <i>Biophys. J.</i> , <b>96</b> , 1068 (2009).
【学術関係の受賞】	日本 IBM 科学賞(1991)

【氏名 (ふりがな)】	有賀 哲也 (あるが てつや)
【職名】	教授
【所属】	理学研究科 化学専攻
【研究室】	理学研究科 6号館 271号室
【FAX】	075-753-4000
【電子メールアドレス】	aruga@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	www://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hyoumen/
【研究分野】	表面物性化学
【現在の研究課題】	表面伝導電子のスピン軌道相互作用・表面相転移
【研究内容キーワード】	表面 Peierls 転移・Rashba 効果・スピン流
【最終学歴】	1986年3月東京大学大学院理学系研究科化学専門課程博士課程修了
【学位】	1986年3月理学博士 (東京大学)
【略歴】	1986年 4月東京大学理学部助手、 1992年10月東京大学理学部講師、 1993年 7月京都大学理学部助教授、 2004年 2月京都大学大学院理学研究科教授
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、日本表面科学会、真空協会
【学会活動】	1996-1997年日本化学会近畿支部幹事、 2000-2001年日本物理学会領域9世話人
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. “Transition between tetramer and monomer phases driven by vacancy configuration entropy on Bi/Ag (001)”, T. Nakagawa, O. Ohgami, Y. Saito, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, <i>Phys. Rev. B</i> <b>75</b>, 155409(1-7) (2007).</li> <li>2. “Adsorbed states and STM induced migration of acetylene on Cu (110)”, T. Kumagai, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>126</b>, 234708 (1-6) (2007).</li> <li>3. “Surface Peierls transition on Cu (001) covered with heavier p-block metals”, T. Aruga, <i>Surf. Sci. Rep.</i> <b>61</b>, 283-302 (2006).</li> <li>4. “Order-disorder transition in the surface charge-density-wave phase of Cu (001)-c(4x4)-In”, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, and O. Sakata, <i>Phys. Rev. B</i> <b>72</b>, 081406 (2005).</li> <li>5. “Temperature dependence of the charge-density-wave energy gap on In/Cu (001)”, S. Hatta, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, <i>Phys. Rev. B</i> <b>71</b>, 041401 (2005).</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	加藤 重樹 (かとう しげき)
【職名】	教授
【所属】	理学研究科 化学専攻
【研究室】	理学研究科
【直通電話】	075-753-4004
【FAX】	075-753-4000
【電子メールアドレス】	shigeki@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/riron/index.html">http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/riron/index.html</a>
【研究分野】	理論化学、化学反応理論
【現在の研究課題】	化学反応ダイナミクスについての理論的研究
【最終学歴】	1976年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了
【学位】	1976年工学博士 (京都大学)
【略歴】	1977年分子科学研究所理論研究系助手、 1984年名古屋大学教養部助手、 1985年名古屋大学教養部講師、 1986年東京大学教養学部助教授、 1990年京都大学理学部教授
【所属学会】	日本化学会、高分子学会、日本液晶学会、日本MRS、アメリカ化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yamamoto, Takeshi; Kato, Shigeki. Ab initio calculation of proton-coupled electron transfer rates using the external-potential representation: A ubiquinol complex in solution. <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), <b>126</b> (22), 224514/1-224514/15.</li> <li>2. Higashi, Masahiro; Hayashi, Shigehiko; Kato, Shigeki. Geometry optimization based on linear response free energy with quantum mechanical/molecular mechanical method: applications to Menshutkin-type and Claisen rearrangement reactions in aqueous solution. <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), <b>126</b>(14), 144503/1-144503/10.</li> <li>3. Higashi, Masahiro; Hayashi, Shigehiko; Kato, Shigeki. Transition state determination of enzyme reaction on free energy surface: Application to chorismate mutase. <i>Chemical Physics Letters</i> (2007), <b>437</b>(4-6), 293-297.</li> <li>4. Minezawa, Noriyuki; Kato, Shigeki. Efficient implementation of three-dimensional reference interaction site model self-consistent-field method: application to solvatochromic shift calculations. <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), <b>126</b>(5), 054511/1-054511/15.</li> <li>5. Yamazaki, Shohei; Kato, Shigeki. Solvent Effect on Conical Intersections in Excited-State 9H-Adenine: Radiationless Decay Mechanism in Polar Solvent. <i>Journal of the American Chemical Society</i> (2007), <b>129</b>(10), 2901-2909.</li> </ol>
【学術関係の受賞】	1992年日本IBM科学賞



【氏名 (ふりがな)】	田中 文彦 (たなか ふみひこ)
【職名】	教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 理論研究部門
【研究室】	桂キャンパス A3棟 113号室
【直通電話】	075-383-2705
【FAX】	075-383-2705
【電子メールアドレス】	ftanaka@phys.polym.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp">http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp</a>
【研究分野】	高分子物理学, 統計力学
【現在の研究課題】	高分子溶液の相転移とレオロジー
【研究内容キーワード】	高分子水溶液・テレケリック会合高分子・ゾル-ゲル転移
【最終学歴】	1976年3月東京大学理学系大学院物理学専攻博士課程修了
【学位】	1976年3月理学博士 (東京大学)
【略歴】	1976年4月東京大学理学部助手、1981年4月東京農工大学一般教育部助教授、1994年4月同教授、1995年4月同工学部教授、1997年4月京都大学工学研究科教授
【在外研究歴】	1978年10月-1980年3月英国Cambridge大学Cavendish研究所 (S.F.Edwards教授) 博士研究員, 1990年4月-1991年3月 同 (文部省在外研究員)
【所属学会】	高分子学会, 日本物理学会, 日本レオロジー学会, 日本化学会, American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. T.Koga, F. Tanaka, I.Kaneda and F. M. Winnik, <i>Stress Buildup under Start-Up Shear Flows in Self-Assembled Transient Networks of Telechelic Associating Polymers</i>, <i>Langmuir</i> <b>25</b>(15), (2009) 8626-8638.</li> <li>2. 田中文彦「ソフトマターのための熱力学」裳華房 2009 (pp.240)</li> <li>3. F.Tanaka and T.Koga, <i>Temperature and Tension-Induced Coil-Globule Transition of PNIPAM Chains in water and Mixed Solvent of Water/Methanol</i>, <i>Macromolecules</i> <b>42</b>(4), (2009) 1321-1330.</li> <li>4. F. Tanaka and T.Koga, <i>Temperature-Responsive Polymers in Mixed Solvents: Competitive Hydrogen Bonds Cause Cononsolvency</i>, <i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>101</b> (2008) 028302[1-4].</li> <li>5. F.Tanaka, <i>Theory of Molecular Association and Thermoreversible Gelation</i>, Chap.1 in "Molecular Gels; Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks" ed. P.Terech and R.G.Weiss, Springer Verlag (2006) 1-68.</li> </ol>
【学術関係の受賞】	高分子学会賞 (科学) (平成13年度)

【氏名 (ふりがな)】	山本 量一 (やまもと りょういち)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 化学工学専攻
【研究室】	桂キャンパス A棟 118号室
【直通電話】	075-383-2661
【FAX】	075-383-2651
【電子メールアドレス】	ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/">http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/</a>
【研究分野】	ソフトマターの移動現象
【現在の研究課題】	コロイド分散系の計算機シミュレーション
【研究内容キーワード】	ソフトマター、コロイド、計算機シミュレーション、ガラス転移
【最終学歴】	1992年3月神戸大学大学院 工学研究科修士課程化学工学専攻修了
【学位】	1996年3月博士 (工学) 京都大学
【略歴】	1994年 9月神戸大学大学院自然科学研究科物質科学専攻助手、 1996年 3月京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻助手、 2000年 1月同講師、 2004年10月京都大学大学院工学研究科化学工学専攻助教授、 2007年 4月同准教授、 2008年10月同教授
【在外研究歴】	2000年9月-2001年8月英国ケンブリッジ大学化学教室 (J-P. Hansen 教授) (文部省在外研究員 (若手))
【所属学会】	日本物理学会、化学工学会、高分子学会、分子シミュレーション研究会、 日本液晶学会、紛体工学会、日本レオロジー学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. Shugo Yasuda and Ryoichi Yamamoto, Rheology of a supercooled polymer melt near an oscillating plate: an application of multiscale modeling, <i>Europhys. Lett.</i> , <b>86</b> , 18002 (2009). 2. Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto, Short-time motion of Brownian particles in a shear flow, <i>Phys. Rev. E</i> , <b>79</b> , 031401 (2009). 3. Shugo Yasuda and Ryoichi Yamamoto, A Model for Hybrid Simulations of Molecular Dynamics and Computational Fluid Dynamics, <i>Phys. Fluids</i> , <b>20</b> , 113101 (2008). 4. R. Yamamoto, K. Kim, Y. Nakayama, K. Miyazaki, and D.R. Reichman, On the role of hydrodynamic interactions in colloidal gelation, <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> , <b>77</b> , 084804 (2008). 5. Kang Kim, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, Direct Numerical Simulations of Electrophoresis, <i>Phys. Rev. Lett.</i> , <b>96</b> , 208302 (2006).
【学術関係の受賞】	2007年 1月 ホソカワ研究奨励賞、 2002年12月 分子シミュレーション研究会学術賞

【氏名 (ふりがな)】	高田 彰二 (たかだ しょうじ)
【職名】	准教授
【所属】	理学研究科 生物科学専攻 生物物理学教室
【研究室】	理学部 1号館 205号室
【直通電話】	075-753-4220
【FAX】	075-753-4222
【電子メールアドレス】	takada@biophys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://theory.biophys.kyoto-u.ac.jp">http://theory.biophys.kyoto-u.ac.jp</a>
【研究分野】	理論生物物理学
【現在の研究課題】	生体分子の構造機能についての理論およびコンピュータシミュレーション研究
【研究内容キーワード】	タンパク質、分子モーター、分子動力学、生体分子モデリング
【最終学歴】	1991年9月総合研究大学院大学数物科学研究科機能分子科学専攻博士後期課程退学
【学位】	1994年3月理学博士 (総合研究大学院大学)
【略歴】	1991年～1995年岡崎国立共同研究機構技官 (分子科学研究所)、 1995年～1998年日本学術振興会研究員 (イリノイ大学化学科)、 1998年～2001年神戸大学理学部化学科講師、 2001年～2007年神戸大学理学部化学科助教授、 2007年～京都大学理学研究科生物科学専攻生物物理教室准教授。
【在外研究歴】	1995年5月-1998年3月米国イリノイ大学化学科 (日本学術振興会研究員)
【所属学会】	日本生物物理学会、日本物理学会
【学会活動】	日本生物物理学会分野別専門委員、日本物理学会領域委員会世話人
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wenfei Li and Shoji Takada, Self-learning multiscale simulation for achieving high accuracy and high efficiency simultaneously, Journal of Chemical Physics, 130: 214108(6 pages), 2009</li> <li>2. Naoto Hori, George Chikenji, R. Stephen Berry, and Shoji Takada, Folding energy landscape and network dynamics of small globular proteins, Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 106: 73-78, 2009</li> <li>3. Kei-ichi Okazaki, and Shoji Takada, Dynamic energy landscape view of coupled binding and protein conformational change: Induced-fit versus population-shift mechanisms, Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 105: 11182-11187, 2008.</li> <li>4. Kei-ichi Okazaki, Nobuyasu Koga, Shoji Takada, Jose N Onuchic, and Peter G Wolynes, Multiple-basin energy landscapes for large amplitude conformational motions of proteins: Structure-based molecular dynamics simulations, Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 103(No.32):11844-11849, 2006.</li> <li>5. Nobuyasu Koga and Shoji Takada, Folding-based molecular simulations reveal mechanisms of the rotary motor F1-ATPase, Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 103(No.14):5367-5372, 2006.</li> </ol>

## (4) 専任教員

【氏名 (ふりがな)】	石田 俊正 (いしだ としまさ)
【職名】	准教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 総合研究部門
【研究室】	福井記念研究センター 205
【直通電話】	075-711-7838
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	ishida@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~ishida">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~ishida</a>
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	光機能分子の反応・ポテンシャル面生成法
【研究内容キーワード】	光機能分子・ポテンシャル面・非断熱遷移
【最終学歴】	1989年3月東京大学理学系大学院相関理化学専攻博士課程修了
【学位】	1989年3月理学博士 (東京大学)
【略歴】	1989年 4月静岡大学教養部助手、 1994年 4月静岡大学教養部助教授、 1995年10月静岡大学工学部助教授、 2002年 4月岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授 (流動部門)、 2004年 4月静岡大学工学部助教授、 2004年10月京都大学福井謙一記念研究センター助教授、 2007年 4月京都大学福井謙一記念研究センター准教授
【在外研究歴】	1996年4月-1997年3月米国 Northwestern 大学化学 (George C. Schatz 教授) (文部省在外研究員 (若手))
【所属学会】	日本化学会、日本分子化学会、日本コンピュータ化学会、 American Physical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. Gennady V. Mil'nikov, Toshimasa Ishida, Hiroki Nakamura, "Tunneling Splitting of Energy Levels and Rotational Constants in the Vinyl Radical $C_2H_3$ ", <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>110</b> , 5430-5435 (2006). 2. Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura, Laser control of reactions of photoswitching functional molecules, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>125</b> , 034307 (2006). 3. Jun-ichi Aihara, Hideaki Kanno, and Toshimasa Ishida, Magnetic Resonance Energies of Heterocyclic Conjugated Molecules <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>111</b> (36), 8873-8876 (2007). 4. Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Gennady V. Mil'nikov, Ponnile Oloyede, Hiroki Nakamura, "Collision Energy Dependence of the $O(^1D)+HCl \rightarrow OH+Cl(^2P)$ Reaction Studied by Crossed Beam Scattering and Quasiclassical Trajectory Calculations on ab initio Potential Energy Surfaces", <i>J. Phys. Chem. A</i> <b>112</b> (5), 818-825 (2008). 5. Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura, Non-adiabatic ab initio dynamics of two models of Schiff base retinal <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>113</b> (16), 4356-4366 (2009).

【氏名 (ふりがな)】	佐藤 徹 (さとう とおる)
【職名】	准教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 理論研究部門
【研究室】	桂キャンパス A4棟 203号室
【直通電話】	075-383-2803
【FAX】	075-383-2555
【電子メールアドレス】	tsato@scl.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_10/index_J.html">http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_10/index_J.html</a>
【研究分野】	理論化学・物理化学
【現在の研究課題】	振電相互作用、単一分子伝導、量子輸送現象
【研究内容キーワード】	Jahn-Teller 効果・フラーレン・ナノチューブ・有機EL
【最終学歴】	1997年3月京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了
【学位】	1997年3月京都大学博士 (工学)
【略歴】	1998年1月京都大学大学院工学研究科助手、 2004年1月京都大学福井謙一記念研究センター助教授、 2007年4月京都大学福井謙一記念研究センター准教授
【在外研究歴】	2003年10月-2004年9月ベルギー王国 Leuven カトリック大学化学 (Arnout Ceulemans 教授) (文部省在外研究員 (若手))
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、応用物理学会、フラーレンナノチューブ学会、日本コンピュータ化学会
【学会活動】	日本化学会 学会賞等支部推薦委員
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic coupling in naphthalene anion: Vibronic coupling density analysis for totally symmetric modes", <i>J. Phys. Chem. A</i> <b>112</b>, 758-767 (2008).</li> <li>Tohru Sato and Arnout Ceulemans, "Vibronic and spin-orbit coupling of a d 9 transition-metal ion encapsulated in an icosahedral cage: The (<math>\Gamma_8 + \Gamma_9</math>) <math>\times</math> (g+2h) Jahn-Teller problem", <i>J. Chem. Phys.</i> <b>126</b>, 184501 (2007)</li> <li>Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis", <i>J. Chem. Phys.</i> <b>124</b>, 024314 1-12 (2006).</li> <li>Tohru Sato, Liviu F. Chibotaru, and Arnout Ceulemans, "The <math>E \otimes e</math> dynamic Jahn-Teller problem: A new insight from the strong coupling limit", <i>J. Chem. Phys.</i> <b>122</b>, 054104 1-12 (2005)..</li> <li>Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic coupling in benzene cation and anion: Vibronic coupling and frontier electron density in Jahn-Teller molecules", <i>J. Chem. Phys.</i> <b>124</b>, 154303 1-10 (2006).</li> </ol>

## (5) リサーチリーダー

【氏名 (ふりがな)】	諸熊 奎治 (もろくま けいじ)
【職名】	リサーチリーダー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井謙一記念研究部門第一
【研究室】	福井謙一記念研究センター 209
【直通電話】	075-711-7843
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	morokuma@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~morokuma">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~morokuma</a> ; <a href="http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp">http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp</a>
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	複雑分子系の複合分子理論によるシミュレーション
【研究内容キーワード】	複合分子理論。複雑分子系、シミュレーション、ナノ構造、酵素反応
【最終学歴】	1963年3月京都大学大学院工学研究科博士課程修了
【学位】	1963年3月工学博士 (京都大学)
【略歴】	1962年4月京都大学工学部助手、1964年9月Columbia大学客員助教授、1966年9月Harvard大学博士研究員、1967年9月Rochester大学助教授、1971年9月同教授、1976年12月分子科学研究所教授、1993年1月Emory大学William H. Emerson教授、2006年9月京都大学福井謙一記念研究センターリサーチリーダー
【所属学会】	日本化学会、American Chemical Society, American Physical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	過去5年間に約120報 1. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma,, Automated Global Mapping of Minimal Energy Points on Seams of Crossing by the Anharmonic Downward Distortion Following Method: A Case Study on H <sub>2</sub> CO, <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>113</b> , 1704-1710 (2009). 2. M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, Transition States in the Protein Environment in Isopenicillin N Biosynthesis from ONIOM QM:MM Modeling, <i>J. Chem. Theo. Comp.</i> <b>15</b> , 222-234 (2009). 3. L. W. Chung, S. Hayashi, M. Lundberg, T. Nakatsu, H. Kato and K. Morokuma, Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>130</b> , 12880-12881 (2008). 4. L. W. Chung, X. Li, H. Sugimoto, Y. Shiro, and K. Morokuma, A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO), <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>130</b> , 12299-12309 (2008). 5. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, <i>ACS nano</i> <b>2</b> , 1437-1444 (2008).
【学術関係の受賞】	Alfred P. Sloan Research Fellowship, 1970-72; International Academy of Quantum Molecular Science (IAQMS) Annual Award, 1978; Bourke Lectureship, Faraday Division, Royal Society of Chemistry, U.K., 1990; 日本化学会賞, 1992; The Schrödinger Medal, The World Association of Theoretical Organic Chemists (WATOC), 1993; Listed in top 100 most cited scientists in chemistry for 2005. <a href="http://www.in-cites.com/nobel/2005-che-top100.html">http://www.in-cites.com/nobel/2005-che-top100.html</a> ; The Fukui Medal, Asian Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists, 2005; Mizushima-Raman Lectureship Award, Indian DST and Japanese JSPS, February 2008 ; 恩賜賞, 日本学士院賞, 2008

### 3. 教員研究紹介

センター長

工学研究科 分子工学専攻

教授 榎 茂好

本研究室では「化学事象の本質を理解・予測するための理論化学の展開」を目的に、「新しい理論の開発から現実の化学現象や化学反応（複雑な触媒反応や有機合成反応、金属酵素反応など）に密着した理論計算」などの取組みを行っている。

#### (1) 遷移金属元素を含む複合電子系の理論化学：

複合電子系とは、遷移金属元素や有機官能基、ヘテロ元素、典型金属などを同一系内に持つものであり、複雑な電子状態や多様な構造、結合性、反応性を示し、基礎、応用双方で興味深い研究対象である。このような化合物や反応は有機化学反応に比べて、理論的解明も遅れている。我々は触媒的有機合成反応や有機金属化学反応、錯体触媒反応の反応機構、反応の電子的過程の理論的解明、分子論的理解を深め、反応予測と制御を目的とし、C-H 結合活性化反応、二酸化炭素の水素化反応、クロスカップリング反応などの反応機構を解明し、反応制御に必要な知見を得てきた。また、これらの物性にも興味を持ち、スピン転移錯体、りん光、蛍光発光特性、吸収スペクトルと構造揺らぎの関係などの理論的研究も行なっている。

#### (2) 大規模系の理論計算方法の開発

ナノサイエンスの発展と共に、100 原子を越すような大規模分子系の高精度計算も必要である。本研究室ではそのような大きな分子系に適用可能な高精度大規模計算法を開発し、実在する分子や反応系の高精度理論計算に挑戦している。大きな系には密度汎関数理論が広く使用されているが、金属と  $\pi$  電子系との相互作用が過小評価されるなどの欠点も見出されており、大規模系へ適用可能な post-Hartree-Fock 法の開発が求められている。遷移金属錯体では配位子の置換基が大きくなり、高精度計算が困難になる例が多い。本研究室では一電子演算子により置換基の電子効果を効果的に取り込み、高精度計算を行う方法を開発し、大規模系の CCSD(T) などの高精度計算へ応用し、化学的精度を達成した。

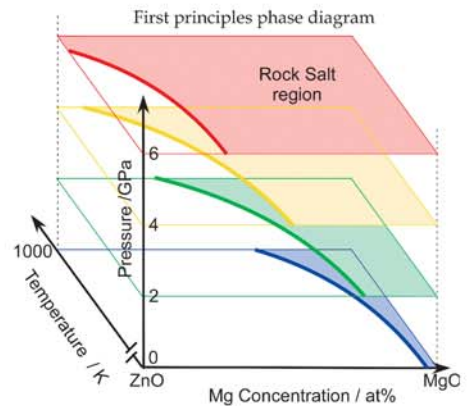
#### (3) 溶液、溶媒和理論の開発と応用

多くの化学反応で溶媒和効果が大きな役割を果たしているが、従来その理論的な取り扱いが不十分であった。本研究室では、佐藤（啓）准教授を中心に、分子性液体の新規積分方程式理論の開発、それらと電子状態理論と組み合わせた理論方法の構築、溶媒和構造の解明や溶液内反応などへの応用を行っている。このような溶媒を考慮することで、分子の性質や反応のより正しい理解が可能になっている。最近では溶媒和構造の三次元分布を直接求められる新手法を開発し、これまで以上に精密な溶媒和構造を示すことが出来た。また、共鳴理論のように、分子軌道法の計算結果を原子価結合法の観点から解析する手法を開発した。これを溶媒和理論と組み合わせ、溶媒がイオン結合、共有結合にどう影響するか、を明らかにした。

総合研究部門 副センター長  
工学研究科 材料工学専攻  
教授 田中 功

(1) 第一原理統計熱力学法の開発と材料科学への応用

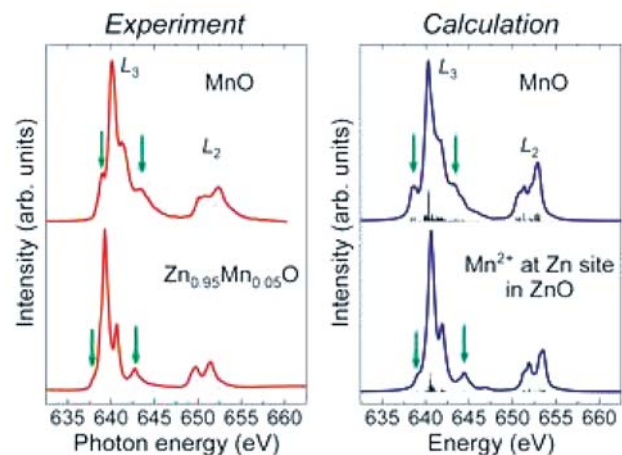
密度汎関数法に基づいたバンド計算を材料研究に応用する試みは 1980 年代に開始し、その後の計算機と計算技術の進歩により着実な成果を上げてきた。21 世紀に入ったところから、格子振動を擬調和近似の範囲で精度よく計算できるようになり、物質の比熱や自由エネルギーのような熱力学関数が第一原理的に求められるようになってきた。また、網羅的な第一原理計算をクラスター展開法やモンテカルロ法などの統計力学手法と組み合わせることにより、固溶体や化合物の原子配列を議論することが可能となってきた。われわれは、これらの手法を第一原理統計熱力学法と呼び、計算手法の開発と、それを材料開発に応用する研究を進めている。エネルギー変換材料や半導体材料、光学材料や生体材料のように材料工学として興味ある物質を対象とし、その状態図や相転移、拡散のような基本現象にアプローチしている。



MgO-ZnO 擬2元系の岩塩型構造固溶体領域の温度および圧力依存性の第一原理計算結果。実験結果をよく再現している。

(2) XANES と ELNES のナノ材料科学への応用

X線吸収スペクトルの吸収端近傍微細構造 (XANES) は、内殻軌道から非占有軌道への電子励起に起因することから、注目する材料のナノ構造を反映する。実験方法を工夫すれば、ppmオーダーの不純物や、材料の表面、界面を修飾している機能元素の局所環境を評価することができる。これと同様の情報を与える分光法に、電子顕微鏡を利用した電子エネルギー損失分光励起端近傍微細構造 (ELNES) 法がある。この手法は、X線を利用した実験と異なり、微細組織と対応させた状態分析ができるというユニークな特長を持つ。最先端の電子顕微鏡を用いれば、電子ビーム径0.1nmでの原子カラム毎の測定も可能である。われわれは、このXANESやELNESの計算手法を開発すると同時に、放射光や電子顕微鏡を用いた実験を行い、これらの分析法を材料科学の様々な問題に適用すべく研究を進めている。



MnO 及び Mn 添加 ZnO からの Mn  $L_{2,3}$  端 XANES および、その相対論 DFT-CI 法による理論計算結果。この比較により、ZnO 中の Mn は形式電荷 2+で、高スピン状態、4配位環境にあることがわかる。



理論研究部門 副センター長

教授 太田 隆夫

(1) 非平衡系の統計物理学

熱平衡近傍での線形非平衡系についてはアインシュタインのブラウン運動に始まり、前世紀中頃には揺動散逸定理、線形応答理論の形に理論がまとめられた。一方、熱平衡から大きく離れた非平衡系の構造形成、ダイナミクスの系統的研究は1970年代に始まった。これまでに、現象を表現する方法については縮約理論などの優れた成果が得られているが、熱平衡統計力学のエントロピー最大の原理のような普遍法則は未知であり、非平衡系の観測量を第一原理的に計算する理論体系も未発達である。熱平衡近傍の揺動散逸定理を特別な場合として含み、より一般的な状況で成立する、いわゆる、揺らぎの定理が最近注目されている。これらをさらに発展させ、非平衡開放系の統計物理学の構築を目指した研究を行っている。このような問題は長い間、純学問的な見地からのみ語られてきたが、近年の材料科学や生命科学における実験的進歩は非線形非平衡系研究に質的変革が起ころうとしていることを指摘したい。生体細胞内の1分子計測や光ピンセット法で得られたデータがマイクロ非平衡系のどのような情報を含んでいるのか、あるいは、ナノスケールでの非平衡構造を効率よく制御するにはどうしたらよいかなどは一見、応用的であるが、実際は非平衡系の基本問題と直結している。これらを解決するために、数理モデルの導入とその解析、実験データから背後の法則性を見抜く現象論の展開などによる研究を遂行している。

(2) 非平衡ソフトマター物理学

ソフトマターの特徴の一つは構成する(高)分子が自己集合し1~100nmのナノまたはメソスコピックな内部構造を形成することである。さらに、ソフトマターは力学的に「ソフト」な応答を示し、同時に非常にゆっくりとしたダイナミクスを発現する。すなわち、ソフトマターは小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性と、熱平衡への緩和での著しく遅いダイナミクスを兼ね備えている。我々はこのようなソフトマターの特徴をふまえ、外場によるソフトマターの非平衡ダイナミクスの研究を行っている。メソスコピック構造からの非線形応答の計算機シミュレーションと理論解析を行い、階層性をもつ系の普遍的な動的性質を明らかにするが目的である。メソ構造形成と外場との相互作用を調べることで、新しい非平衡構造を探求すると同時にその制御に対する知見を得ることができる。基礎物理学的な原理に基づいて非平衡ソフトマターの階層構造形成のメカニズムを理解することは、長期的には、分子の持つ自己組織化能力を用いて、様々なスケールの巨大な構造を自在に設計することにつながり、さらには、究極のボトムアップ手法のナノテクノロジーとなり得る。その成果は、光デバイス、有機・高分子材料、薬品、化粧品、食品などの高機能材料の設計・試作・プロセスといった産業応用に波及するであろうし、同時に、生体構造、生命現象への理解へと研究が発展拡大していくと期待できる。

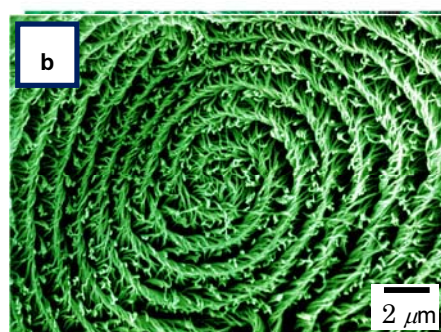
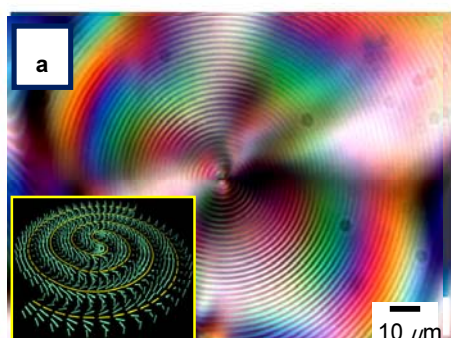
総合研究部門  
教授 赤木 和夫

共役ポリマーの超階層性らせん構造の制御と機能創出

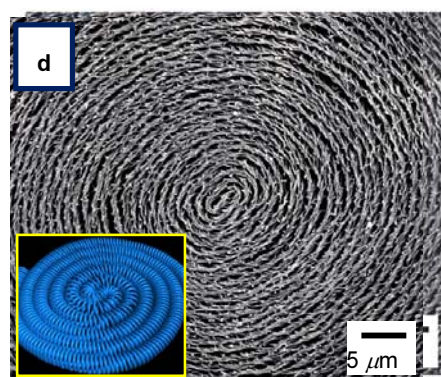
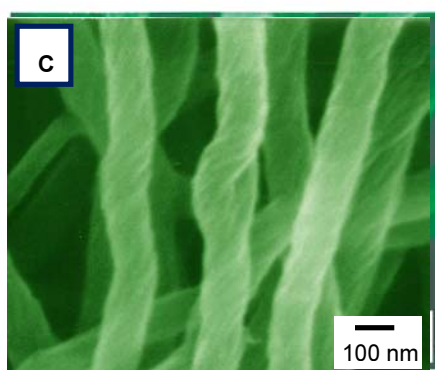
これまで、液晶のもつ自発配向性や外場応答性を利用して、共役ポリマーの不斉反応場の構築や、液晶性の直接付与を展開してきた。これにより、階層性らせん構造を有するヘリカルポリアセチレンを合成することに成功した。また、電気的異方性や発光二色性をもつ液晶性共役ポリマーや、高速電場応答性を有する強誘電型液晶性共役ポリマーを開発した。

本研究では、液晶を用いた特殊反応場を構築し、階層性が制御された巨視的配向や渦巻き状などの特異な構造や形態を有する導電性・発光性・液晶性高分子を合成することを目標とする。不斉液晶場での重合を展開・確立し、一次構造から高次構造に至るまで、らせん構造を自在に制御した超階層性らせん状共役ポリマーを合成する。外部摂動を不斉液晶場に印加することで、ポリマーのらせん形態を配向させ、誘起ソレノイド磁性などの革新的な電磁氣的性質を導出する。次に、液晶性とらせん構造を併せ持つ次世代共役ポリマーを創成し、発光時での直線偏光性や円偏光性を創出する。

$\pi$ 電子が鎖上に非局在化した共役高分子に新たな機能を発現させることで、次代の電子・光ポリマー材料を開発するとともに、「高分子と液晶が融合した新しい学域の創成」を目指す。



*Science* (1998), *JACS* (2004), *PRL* (2004), *PRB* (2005), *JACS* (2005)



*JACS* (2007), *Highlight in Science* (2007)

*JACS* (2008), *Highlight in Nature Mater.* (2008)

不斉液晶反応場 (a) で合成したらせん状導電性高分子, ヘリカルポリアセチレン (H-PA) の階層的スパイラル形態 (b), 極限的ねじれ液晶場で合成したバンドルフリーのシングルH-PAファイブレル (c), 形態保持炭素化法で調製したヘリカルグラファイト (d)

総合研究部門 スーパーバイザー  
物質－細胞統合システム拠点(工学研究科 分子工学専攻)  
教授 今堀 博

(1)人工光合成系の構築

天然の光合成では色素分子が高度に配列することで、高効率な光捕集や電荷分離の機能を発現しています。我々は光機能性分子を合理的に設計することで、それらの分子を高度に配列させ、光合成の機能を人工的に再現することを目指しています。

(2)有機太陽電池の開発

近年、エネルギー・環境問題の観点から、太陽エネルギーの有効利用に注目が集まっています。有機太陽電池は、柔軟性、着色性、軽量性、低コストなどの長所を有していますが、現在のところ、エネルギー変換効率は十分とは言えず、さらなる向上が必要です。本研究室では、合理的な分子設計・有機合成により、電極上に色素分子を望み通りに自己組織化させることで、高効率有機太陽電池の開発を目指しています。具体的には、色素増感太陽電池、バルクヘテロ接合太陽電池、両電池の特性を有する新規有機太陽電池に関する研究を行っており、エネルギー変換効率で最高7%程度を達成しています。

(3)カーボンナノチューブ (CNT) の基本物性の解明と光機能化

CNT は、炭素原子でできたナノスケールの超微細管というユニークな構造をとっています。そのため、半導体にも金属にもなり得る電子的性質を有し、引っ張りや曲げに対する機械的強度が極めて高くなっています。本研究では、その CNT に対し、有機化学反応による色素分子との結合形成や、共役系分子とのナノレベルでの複合化を行うことで、光機能性が付与された新しいナノカーボン材料を開発しています。さらに、その光物性や電子・エネルギー移動特性などの基本物性の評価、および太陽電池への応用を行っています。

(4)典型元素の特性を活かした機能性有機材料の開発

炭素、窒素、酸素などの第二周期元素を中心に発展してきた有機化学の流れに第三周期以降の典型元素が加わることで、有機化学という学問はその間口を広げ、物理化学、材料化学、錯体化学など他の学問領域と深く結びついてきました。本研究では、リンや硫黄の特性を活かした発光、電子輸送機能を示す有機材料や触媒の開発を念頭に置いて、ホスホール環やチオフェン環を骨格に含む新しい複素環化合物やポルフィリン金属錯体の合成、構造解析、および物性・反応性の評価を系統的に行っています。

(5) 新規な薬物送達システム (DDS) の創製

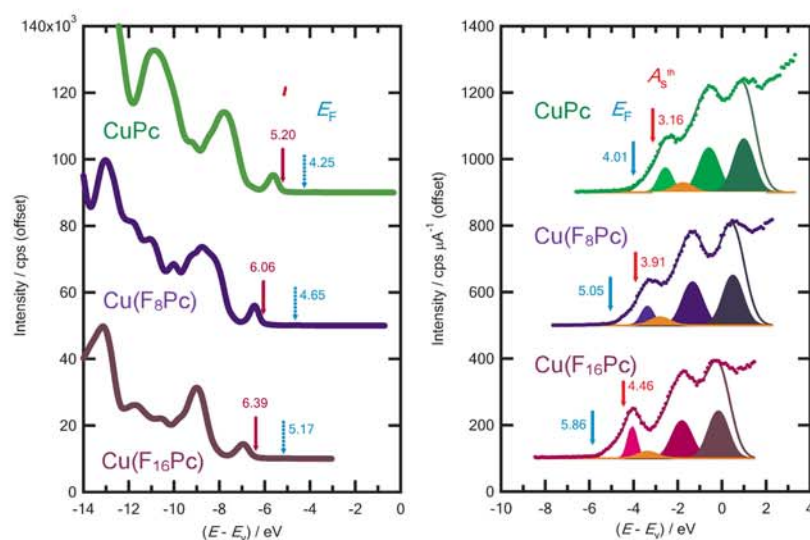
本研究では京都大学物質－細胞統合システム拠点 (アイセムス) と共同で、ナノカーボン材料、ナノ粒子などを用いる新規な薬物送達システム (DDS) の創製を目指しています。

総合研究部門 スーパーバイザー  
化学研究所 複合基盤化学研究系  
教授 佐藤 直樹

(1) 有機固体・薄膜とその表面・界面の電子構造解析

有機化合物、金属錯体、または高分子の、主に（蒸着）薄膜やその表面・界面の電子構造を、価電子状態は紫外光電子分光法（UPS）、空状態は逆光電子分光法（IPES）を使って観測する。これらの測定により、特に注目している有機半導体の電子物性の発現を支配するエネルギーギャップの上下の電子構造を直接的にとらえることができる。下図は、有機エレクトロニクスへの応用にも密接にかかわるフタロシアニン誘導体の薄膜について、それらのフロンティア電子構造を実測した例[2]である。

基本的には分子の電子構造から導かれる凝集相の電子構造の形成を、分子の集合構造との相関から明らかにするとともに、基礎・応用の両面から重要な表面・界面に係わる問題にも注力しつつある。一般には弱い分子間相互作用で結合している有機固体でも、分子や集合形態によっては顕著な付加的相互作用の解明にも重きを置いている。



銅フタロシアニンとそのフッ素置換体の薄膜の価電子状態（左：紫外光電子分光法）および空状態（右：逆光電子分光法）の電子構造

(2) 新奇な電子物性を示す分子集合系の創出

注目すべき電子物性の発現が期待できる分子集合体を創り出すため、(1)の電子構造研究で得られる知見を活用し、集合形態を初めから考慮して新分子の設計を行ったり、既知の分子の集合化を制御して新しい物質を創出したりする研究も進めている。とくに、電子構造の観点から特異な結合や構造をもつ分子の設計・合成、既存分子の中からそのような特徴をもつ分子の選択を行い、それらの特異な集合構造の実現による新しい分子システムの構築を企図している。一例として、電子供与性の基と電子受容性の基を適度な非局在性をもつ結合でつなぎ、高い両性と極性をもつ分子を創り、分子内と分子間の電荷移動相互作用のバランスによる顕著な電子的特性が期待できる系の実現を目指している。

(3) 動的物性の発現を導きうる有機固相反応の探索

分子内／分子間の結合や電子構造の顕著な変化が新奇な電子物性の発現・制御に直結する分子集合系（固相反応系）を探索する。固相中のプロトンやイオンの移動に注目し、光や熱が導く互変異性や転位・付加・重合などに特徴のある有機固相反応の機構解明から着手している。

総合研究部門 スーパーバイザー  
 工学研究科 合成・生物化学専攻  
 教授 杉野目 道紀

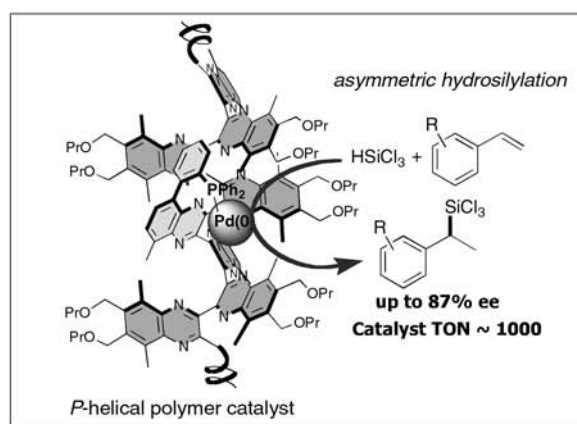
## (1) 有機化合物の精密合成に資する遷移金属触媒反応の開発

多様な有機化合物群を精密、効率的、かつ迅速に合成する新しい方法論の確立を目指し、典型金属元素や遷移金属元素を効果的に用いた新しい触媒反応の開発を行っている。特に、ホウ素やケイ素を含んだ有機メタロイド化合物の触媒的精密合成、遷移金属触媒によるC-H結合官能基化を含む新しい合成反応の開拓、新しいキラル触媒系の創出を通じた不斉合成反応の開発等に焦点を絞って研究を展開している。具体的な研究項目と参考文献を以下に示す。

- ・シリルホウ素化：遷移金属触媒を用いた有機不飽和化合物とシリルボランの反応 [*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3518 (2007); *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1526 (2008); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 29 (2009) (Account)]
- ・遷移金属触媒を用いたアルキンへのシアノボランの付加反応 [*Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2380 (2005)]
- ・Ni触媒を用いたアルキンへのアルキニルボランの付加反応 [*J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14438 (2006)]
- ・遷移金属触媒によるB-Cl結合活性化を鍵とするアルキンのカルボホウ素化反応 [*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2918 (2008)]
- ・アミノボランをイミニウムイオン発生剤として用いるアミノ化反応 [*Org. Lett.* **9**, 4407 (2007)]
- ・ホウ素のマスキングを鍵とするオリゴアレーン類の繰り返しカップリング合成法の開発 [*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 758 (2007)]
- ・アルキンC-H結合の炭素-炭素二重結合への触媒的付加 [*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5410 (2008); *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5060 (2009)]
- ・触媒的C-Hボリル化反応 [*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6070 (2009); *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 2372 (2009)]

## (2) らせん高分子の不斉合成法の開発と機能化

有機合成化学の21世紀のターゲットのひとつは、巨大分子の精密合成である。特に、立体構造の制御を伴う合成法の開拓は、有機化学者にとって最も興味深い研究課題であり、新しい機能開拓が期待される。我々はその中でも、安定ならせん構造を持つ高分子に注目し、その合成法の開発に取り組んでいる。らせん構造は右巻きか左巻きのキラリティーを有しているが、それらを高選択的に作り分ける、いわゆる不斉重合反応に重点を置いている。さらに、新しい手法で合成したポリマーの光学活性らせん構造に基づいて発現する新物性にも注目している。らせんキラリティーを不斉源とする「キラル高分子触媒」を創製し、高選択的不斉触媒反応に応用した。(参考文献 *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 539 (2009))



総合研究部門 スーパーバイザー  
理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻  
教授 吉川 研一

### 1) DNA の高次構造相転移と遺伝子活性の on/off スイッチング

100 キロ塩基対以上のサイズの長鎖 DNA に関して、その折り畳み転移が不連続転移であることを明らかにしてきている。また、数値計算による研究も援用して、より一般的に単一高分子レベルの構造転移の研究を進めてきた。高分子物理、統計力学に立脚した理論的研究により、持続長が大きな高分子（硬い高分子）や荷電高分子では、多様なナノ秩序構造体が、環境パラメーターに依存して、自己組織的に生成することする仮説を提唱し、実際の実験で実証してきている。さらに、DNA の折り畳み転移により、鋳型 DNA 上での RNA 合成反応（転写反応）に厳密な on/off スイッチングが起きることを、1 分子 DNA レベルで明らかにしてきている。このような研究を通して明らかになってきた長鎖 DNA 特有の物性と活性は、生命体における遺伝子活性の自己制御の機構に深くかかわっているものと期待される。さらに、DNA 分子に限らず、半剛直性(semi-flexible)の高分子鎖、一般について、折り畳み転移は、無秩序一秩序の構造相転移を起こすことを、実験・理論両面から明らかにしてきている。

### 2) 生物における時空間の自己組織化

生命の基本単位である細胞は、リン脂質 2 分子膜による閉鎖空間を固有の反応場としており、それがゆえに多様でかつ特異な機能を創り出していると考えられる。このナノメータスケールの構造は、脂質と溶液との相互作用により自発的に形成される（熱力学的安定構造）。一方、マイクロメーターのスケールでは、速度論的な効果が重要となり、時間に依存した相空間上の経路が最終的な構造を規定している。このことを、理論的に考察することにより、リン脂質を用いて細胞サイズのベシクルを作製するための実験手法を確立することに成功している。この細胞サイズリポソームを用いて、細胞の人工的なモデルを作り出すといった、構成論的な研究を進めている。具体的には、DNA を含む転写反応溶液をリン脂質の多層膜と接触させると、反応液を取り込んだ細胞サイズのリポソームが自発的に形成されることを見出した。さらに、RNA にとどまらずタンパク質を合成するリポソーム系を作り出すことにも成功している。

### 3) 非平衡開放条件下で働く分子機械

生命現象の中で“生命らしい”特徴をもつものとして、その実空間上の運動があげられる。しかし、そのメカニズムは不明な点が多く残されている。すなわち、生物では、ATP などの化学エネルギーから運動を生み出していることは知られているが、実際にどのようにして、等温条件のもと、高いエネルギー変換効率で運動を生み出しているかといった問題は、いまだ解明されていない。生命現象は本来的に、散逸系、すなわち、非平衡開放系とみなすことができ、その条件下で分子機械は働いていると考えられる。散逸構造に関する研究の重要性は、Prigogine 教授らにより 30 年以上前から指摘されてきたが、現実の実験的研究による進展は遅々としたものであった。吉川らは、レーザーによる分子複合系の時空間構造の自己形成や、化学ポテンシャルによって駆動される液滴の秩序運動の実現など、非平衡条件下の散逸構造に関する研究を展開してきている。

## 理論研究部門 スーパーバイザー

理学研究科 化学専攻

教授 有賀 哲也

## (1) 結晶表面におけるPeierls転移

金属カルコゲナイド、有機伝導体などの低次元金属においては電荷密度波(CDW)相転移 (Peierls 転移) の存在が良く知られている。単純な平均場描像によると、低次元フェルミ面のネスティングによる電子系エネルギーの減少により低温の CDW 相が実現する一方、高温では電子エントロピーの寄与により金属相へと相転移する。固体表面においても、例えば W(001)表面における相転移について、CDW 描像の当否を巡って 1970-90 年頃に精力的に研究が展開され、平均場描像とは異なる強結合 CDW 相転移として理解された。すなわち、強い電子格子結合のために、金属相への転移が起こるよりはるかに低温で CDW の位相揺らぎ (秩序無秩序転移) が起こり、これが回折法での超構造の消失や、フォノン異常として観測される、と結論されたのである。これらの研究を通して、強結合/弱結合という CDW 相転移の分類法が確立されて来た。

我々は、In/Cu(001)系で観測される CDW 相転移の機構を調べた。角度分解光電子分光(ARPES)により、CDW ギャップの温度依存性を調べたところ、いわゆる BCS の式とほぼ一致する挙動が見られ、一見すると弱結合的 CDW 転移であるように見える。ところが、SPring-8 BL-13XU の高輝度アンジュレータを用いて X 線臨界散乱の測定を行ったところ、 $T=345$  K において 2 次元 Ising ユニバーサリティ・クラスに属する秩序-無秩序転移が起きていることがわかった。これは、この系で弱結合描像が成り立たないことを明確に示している。他方、電子系のギャップ-非ギャップ転移の低い転移温度は、強結合描像と明らかに矛盾する。つまり、弱結合/強結合という二分法が成立していない。

この系における CDW 相関長は ARPES のギャップ付近のバンド構造から  $\xi_{CDW} = 6$  nm と見積もられる。一方、X 線臨界散乱で決定された格子相関長  $\xi_l$  の温度依存性を見ると、400-420 K 付近で格子相関長が CDW 相関長とほぼ同程度にまで短くなっていることがわかる。つまり、秩序無秩序転移に伴って格子相関長が短くなるとともに CDW の波束が壊れはじめ、400-420 K 以上では完全に CDW が破壊されてしまう (金属相に転移する) と考えることができる。この転移温度は ARPES で観測されたギャップ-非ギャップ転移のそれとほぼ一致する。

これまで、強結合 CDW は非常に短い CDW 相関長を伴うものと仮定されてきた。実際、W(001)や 2H-TaSe2 では CDW 相関長が 0.5 nm 程度であってこの仮定を満たしている。しかし、In/Cu(001)のように強結合であっても  $\xi_{CDW}$  が大きい系が存在すること、さらに、このような系では弱結合/強結合描像は成り立たず、格子エントロピーに起因してギャップ-非ギャップ転移が進むという、新しいタイプの CDW 相転移が起こることが分かった。

## (2) 巨大 Rashba 効果

表面や界面においては、反転対称性の破れのためスピン縮退が解ける ( $E(k, \uparrow) \neq E(k, \downarrow)$ )、ただし、 $E(k, \uparrow) = E(-k, \downarrow)$ )。スピン軌道分裂の大きさは  $k$  に比例し、その比例定数を Rashba 定数と呼ぶ。自由電子的描像では、スピン軌道分裂の大きさは界面垂直方向のポテンシャル勾配により決まるはずだが、実際には、原子ポテンシャルの寄与が大きく、例えば Au(111)表面の 2次元自由電子的表面状態バンドでは、ポテンシャル勾配から予測されるものの数倍にスピン軌道分裂が観測される。これまで最大のスピン軌道分裂は Bi 単結晶表面で観測されている。

我々は、Ag(100)表面上に Bi 単原子層が吸着した系において、Bi(111)、Bi(110)などと比較して1桁近く大きな Rashba スピン軌道分裂を観測した。我々と独立に、Bi/Ag(111)においてもほぼ同様の巨大分裂が報告された。伝導バンドを構成する p 的な原子波動関数が Bi/Ag 界面によって強く影響を受け、Rashba 定数の異常をもたらしていると思われる。その詳細な機構は現在のところ不明であるが、このような大きなスピン軌道分裂は、スピン偏極電流などの実現にも繋がるものであり、研究を進めている。

理論研究部門 スーパーバイザー  
理学研究科 化学専攻  
教授 加藤 重樹

### 1 気相における化学反応ダイナミックス

気相における比較的簡単な分子の反応ダイナミックスの研究は、化学反応理論の最も基礎的な研究として位置づけられるとともに、燃焼過程や大気化学において重要な役割を果たしている。当研究室では、反応分子の電子状態はもとより原子核の運動も量子論に基づいて取り扱うことにより、反応のダイナミックスを第一原理から理解することを目指している。化学反応には、遷移状態理論やRRKM理論のような統計的な理論が広範に用いられていますが、それらが適用できる条件は必ずしも明らかになっていません。私たちの研究は、例えば、単分子反応を共鳴性散乱として捉え、反応が起こるエネルギー領域での分子運動の量子状態を調べることで反応ダイナミックスに新たな知見をもたらそうとするもので、化学反応ダイナミックスの理論の進展に基礎的な情報を与えるものと位置づけることができます。また、励起状態における化学反応には複数のポテンシャル面間の遷移を伴うものも多くありますが、このような反応を理解するため、非断熱遷移を引き起こすスピン軌道相互作用や振電相互作用の行列要素の計算法を開発し、量子力学の方法と組み合わせることにより速度過程の第一原理からの理論的取り扱いを行ってきました。従来の近似的な理論では、説明することができなかった多原子分子の無輻射遷移速度の理論計算などに適用し、成功を収めています。現在では、分子とレーザー場との相互作用により引き起こされる反応のダイナミックスの研究を行っています。

### 2 溶液内における化学反応のダイナミックス

溶液内における化学反応は事実上無限個の溶媒分子が関与する複雑な過程で、反応のポテンシャル面を求めることも極めて難しい課題であると言われてきました。当研究室では、分子の電子状態理論と分子性液体の統計力学理論である積分方程式理論を組み合わせたRISM-SCF法を提案し、溶液内反応の自由エネルギー面の理論計算を行ってきました。この方法は、従来の溶媒を誘電連続体と見なす方法に比べて、溶媒分子の微視的な性質を反映させることができるモデルとして注目を浴びています。これまでは、水溶液中の反応を取り上げてきましたが、最近、非プロトン性の有機溶媒にもこの方法を拡張し、経験的な溶媒パラメーターの理論的説明を行いました。現在では、溶媒の熱揺らぎの効果や反応速度の理論計算を行っています。

分子力学法などの計算機シミュレーションの方法は、溶液内での化学反応のダイナミックスを研究する有力な手段として発展してきました。当研究室では、電子状態理論を用いて分子力学計算のための理論モデルの精密化に取り組んできました。溶液内での反応分子の電荷分布は、周りの溶媒分子の熱揺らぎにより変化を被ることが考えられます。私たちは、溶媒分子の揺らぎに対する溶質分子の電荷分布の応答を記述するモデルを分子軌道理論に基づいて定式化し、そのモデルを用いた分子力学計算により光化学反応の中間体ラジカルの拡散係数の異常性や振動緩和の新しい機構の解明に成功を収めてきました。また、電子移動反応などの溶液内反応のダイナミックスを記述するハミルトニアンを理論的に導き、その中に含まれるパラメーターを分子力学計算から求める方法を確立しました。この方法は、ポルフィリンとキノン間の長距離電子移動反応の機構の解明に用いられました。

今後、溶液内反応に対して開発してきた理論的手法を更に発展させ、酵素反応などの生体内反応の機構の解明に取り組もうと考えています。

### 3 不均質大気化学における理論化学

近年、大気化学においてエアロゾルと呼ばれる液体・固体の微粒子が、化学的およびエネルギー収支の両面において大気環境に大きな役割を果たすことが知られるようになり、現在非常にホットな分野となっています。これらの問題は、物理化学としても、従来の気相化学と凝集相化学の両面にまたがる新しい分野で、理論化学的にも重要で面白い問題が数多く残されています。本研究室では、電子状態計算や分子シミュレーションなどの手法を用いて、(i)エアロゾル表面構造の解析、(ii)気液界面での物質移動の理論、および(iii)不均質化学反応機構の解明に取り組んでいます。



理論研究部門 スーパーバイザー  
工学研究科 高分子化学専攻  
教授 田中 文彦

(1) 高分子系のゾル-ゲル転移

高分子溶液（融液）のゾル-ゲル転移現象を分子間相互作用の理論解析に基づいて解明し制御する研究を行っている。疎水化された水溶性高分子、水素結合性高分子、可逆反応性の高分子のゲル化現象を典型3タイプの研究対象とし、1) ゲル化温度 $T_g$ やゲル化濃度 $c_g$ が官能基の数、鎖上配置、結合強度にどのように依存するかについて統計熱力学を基礎にした理論解析を行い、その予測を実験的に検証する方法を考案する。2) ゲル化点で弾性率がどのような鋭さで立ち上がるかを、複素弾性率（弾性的に有効な鎖の数）の理論計算で予測する。3) 任意の初期条件からゲル化点に到達するまでの時間、ゲルの融解に要する時間を分子ダイナミックスの視点から研究を行い、架橋反応経路や反応速度を温度や蒸気圧でコントロールする分子機構の研究を行っている。

(2) 疎水化水溶性高分子（会合高分子）の相転移とレオロジー

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、コイル・グロビュール転移点が生理温度に近い医学や薬学に広く応用されている。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近 PNIPAM のシャープな転移が水和の協同性（水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象）に由来することを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異な LCST 現象を説明するのに成功した。また、PNIPAM の両末端をアルキル鎖 ( $-C_{18}H_{37}$ ) で疎水化したテレケリック PNIPAM の会合構造（花型ミセルの形成、曇点曲線、高温で現れるメソグロビュール（100nm 程度の巨大会合体）の光および中性子散乱実験、凝縮温度の DSC 測定、蛍光測定の解析と理論モデルの構築を行っている。準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され、ゾル-ゲル転移現象と高温相分離 (LCST) 型のマクロ相分離現象が観測される。末端鎖の組替え可能な高分子ネットワークのレオロジー的性質に関しては、「組換え網目理論」を用いて流動・緩和現象の解析や非線形粘弾性のシッキング現象の研究を行い、水溶性高分子の新展開を試みている。

(3) 高分子系における水素結合の生成機構

高分子溶液系において水素結合の連鎖性を制御することにより、新規な架橋構造をもつ熱可逆性ゲルの設計原理を理論的に探索している。連鎖性水素結合とは、高分子鎖上で相隣る水素結合ボンドが強い相関をもって形成される結果生じるジッパー状の水素結合集団のことであり、高分子系特有の非線型増幅作用（ドミノ効果）の主たる原因となるものである。重要な例は、2重鎖ヘリックスによる架橋（バイオポリマーのゲル）、はしご型水素結合（高分子コンプレックス PEO+PAA）、連鎖性水和（PNIPAM 水溶液の LCST）、低分子ゲル化剤、微結晶性架橋ゲル（PVA、セルロース誘導体のゲル）などである。連鎖性の強度は協同性パラメータで表現することができ、非線型増幅によるマジョリティ効果や相転移の鋭さを推定するために重要であることが判明した。

理論研究部門 スーパーバイザー  
 工学研究科 化学工学専攻  
 教授 山本 量一

(1) コロイド系の計算機シミュレーション

計算機シミュレーションの手法としては、分子動力学法やモンテカルロ法などの分子シミュレーションの方法がよく知られているが、その場合は物質を構成する個々の分子をモデル化し、微視的な状態について平均操作を行うことでそれらの集合体の持つ統計的な振る舞いを計算する。しかし、コロイド系ではミクロンサイズのコロイド粒子とナノサイズの溶媒・溶質分子との間の著しいスケール差によって、ナノサイズに焦点を当てた分子シミュレーションでは計算量が膨大となり、有効なシミュレーションを行うことが困難となる。コロイド系に対して有効なシミュレーションを行うためには何らかの工夫が不可欠となるが、溶媒を連続体として記述する方法を用いてこの問題の解決に取り組んでいる。最近、コロイド分散系に対して有効なメソスケールのシミュレーション手法を開発し、その方法を理論的な解析の難しかった荷電コロイド系の電気泳動に応用して成果を挙げている。

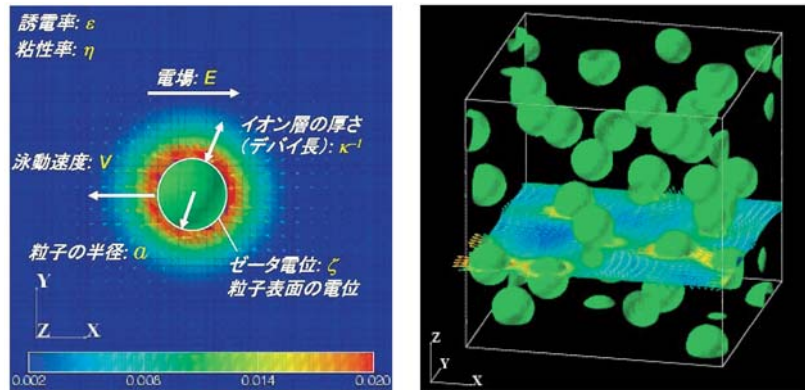


図1. 荷電コロイド粒子の電気泳動のシミュレーション

(2) 複雑流体・ソフトマターの移動現象に有効なマルチスケールシミュレーションの開発

分子サイズを大きく超えたスケールで有効なメソスケールシミュレーションは、これまで主に基礎科学的な立場で利用され成功を取めてきた。しかし、物質の化学的な個性に注目することの多い応用研究の立場では大きな問題に直面する。つまりこれまで連続体シミュレーションで用いてきたメソスケールモデルに、分子構造などのミクロな情報を反映することが困難きわまりないのである。我々は、全く新しい方法論として、異なるシミュレーション手法を接続する「マルチスケールシミュレーション法」の開発に着手し、これまでのシミュレーション法では太刀打ちできなかった複雑流体やソフトマターの移動現象に関連する種々の問題の解決に取り組んでいる。特に、これまでのシミュレーション手法では解析の困難であった、多価イオンを含んだ荷電コロイド系や、複雑な流動性質をもつ流体への応用を目指している。

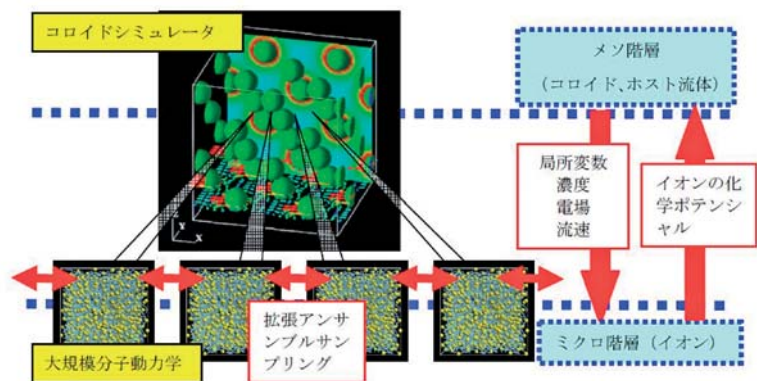


図2 局所サンプリング法による、荷電コロイド系のマルチスケールシミュレーションの概念図

理論研究部門 スーパーバイザー  
理学研究科 生物科学専攻  
准教授 高田 彰二

(1) 蛋白質のフォールディング理論と立体構造予測

広い意味での蛋白質フォールディング問題にさまざまな角度から取り組んでいます。とくに、「ランダムコイルとして合成される蛋白質がいかんにして自発的に、それぞれ独自の3次元構造にフォールディングできるのか」というフォールディング機構の研究、および、「アミノ酸配列が与えられたときに、その蛋白質がとる3次元天然構造が、計算機によって予測できるのか」という立体構造予測問題が主要な課題です。

フォールディング機構の研究では、エネルギー地形の統計理論に基づく、粗視化モデルによる分子シミュレーションから、フォールディング反応の遷移状態アンサンブルの特徴や、フォールディング速度のスケールリング則などを明らかにしました。

立体構造予測研究では、物理化学に基づく経験的エネルギー関数を自作し、それに基づく経験的モンテカルロシミュレーションによって、構造予測を行う方法を開発しています。2年に一度世界規模で行われる構造予測のコンテストにおいて、2004年、06年に世界トップレベルの成績を収めています。

(2) 分子シミュレーションによる生体分子機械の作動原理研究

フォールディング研究で威力を発揮した粗視化分子モデルを拡張し、それを利用して、分子モーターなどの巨大な生体分子機械の作動原理のシミュレーション研究を行っています。生体分子モーターは、ATPの加水分解によって開放されるわずか12kcal/mol程度の自由エネルギーを利用して、力学的な仕事を取り出すことが出来ます。熱揺らぎとほとんど同程度のエネルギー源からいかんにして、効率よく、力学的な運動を取り出せるのか、という問は原理探求として興味深いだけでなく、新しい人工機械の設計原理のためにも重要です。

回転分子モーターF1-ATPaseでは、粗視化分子モデルによって、実験とつじつまの合う回転運動を再現し、さらに、それから化学力学共役機構について新しい提案を行いました。また、歩く分子モーターであるミオシンVでは、シミュレーション研究から、ブラウン運動の利用の仕方、歩幅を決める機構などを見出しました。そのほか、AAA+ATPase、シャペロニンなどさまざまな分子モーターの作動原理を横断的に研究し、生体分子機械の作動原理を追求しています。

(3) 生体分子シミュレーション方法論の研究

生体分子は柔らかい高分子であり、その機能発現には、しばしば非常に大規模のコンフォメーション変化を伴います。従って機能発現研究のためには、大規模コンフォメーション変化を実現することが不可欠ですが、それは容易なことではありません。そこで、大規模ダイナミクスを実現するためのさまざまなシミュレーション方法論の研究も行っています。

ハミルトニアンレプリカ法、自己学習マルチスケールシミュレーション法などのアルゴリズムから、スイッチング郷モデルや多谷モデルなど新しい粗視化モデルの提案まで、さまざまな方法論を開発してきました。

総合研究部門 専任教員  
准教授 石田 俊正

(1) レチナールのab initio動力学計算

ab initio 動力学計算を Schiff 塩基 11-cis レチナールに対して適用した。電子状態計算に CASSCF/6-31G を用い、励起状態から基底状態への遷移については、Zhu-Nakamura 公式で見積もった。周囲のタンパク質の影響は考慮していない。

全 trans 型、9-cis 型、11-cis 型(反応物)が生じる場合の時間変化を調べると、どの場合でも C11=C12 角が反時計回りに振れる(振れ角の減少)につれて、C9=C10 振れ角が時計回りに振れる(振れ角の増加)がわかる。これは Fruto ら、Weingart の指摘している「クランク軸運動」をしていることを示している。Fruto らはこのクランク軸運動は、周囲のタンパク質の影響であるとしたが、今回の in vacuo の計算でも現れることから、Weingart の指摘どおり、retinal 固有の運動であることがわかった。また、C9=C10 振れ角がどのような場合でも起こることから、気相で 9-cis 型が生成する理由も理解できる。また、全 trans 型と 11-cis 型の間の円錐交差および 9-cis 型と 11-cis 型の間の円錐交差のいずれもが、11-cis 型励起状態から到達可能であることがわかっており、その事実とも整合的である。

(2) 光スイッチ機能分子の反応制御

ジアリールエテンのように、光照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、光記録、スイッチなどとしての利用が可能である。ジアリールエテンは光照射によって開環・閉環反応を起こすことが知られており、光スイッチとして利用するために光異性化の反応収率の制御に関心が集まっている。このような過程では、ポテンシャルエネルギー曲面間の交差による非断熱遷移が重要な役割をしていることが多い。

ジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つシクロヘキサジエン(CHD、閉環)–ヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を2次元波束動力学により調べた。図1に座標系を、図2にS<sub>1</sub>上での波束の運動を模式的に示した。ポテンシャルの決定には CASSCF/MRCI計算を用いている。5員環構造の円錐交差がCHD,HTの生成に重要な役割を果たすことがわかった。

さらに、非断熱遷移を制御することによって、機能の効率を高めることが可能となる。二次チャープパルスおよびある方向への運動量付加により、ジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つシクロヘキサジエン(CHD、閉環)–ヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を波束動力学により調べた。その結果、(1) 二次チャープレーザーパルスを用いると、初期光励起およびポンプダンプ過程において効率よく遷移を起こして開環型のHTを多く生成可能なこと、(2) 閉環型のCHDの五員環への変形方向に大きな運動量を与えると、開環型のHTへの遷移を促進することができることを示した。

(3) 少数多体系の反応の計算と実験との比較

O+HCl→OH+Cl反応について、古典トラジェクトリ計算を行い、基底状態1<sup>1</sup>A'と励起状態1<sup>1</sup>A'', 2<sup>1</sup>A'に関して微分断面積を計算し、衝突エネルギー依存性を調べ、交差分子線のイオンイメージング法による実験結果と比較を行い、実測とよい一致をみ、衝突エネルギーが6kcal以下の場合には、励起状態の寄与が小さいことを明らかにした。

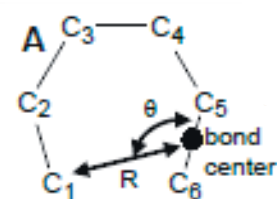


図1 用いた座標系 R,  $\theta$

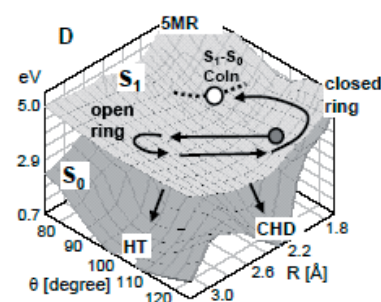


図2 反応制御のないときの S<sub>1</sub> 上での波束の運動

理論研究部門 専任教員  
准教授 佐藤 徹

(1) Jahn-Teller効果の基礎に関する研究

電子状態に縮退がない場合、Born-Oppenheimer近似はよい近似であるが、縮退がある場合、Born-Oppenheimer近似は破綻する。電子状態が2重に縮退している場合、電子状態は2重縮退している振動モードと相互作用し、分子構造の対称性を低下させ縮退を解消させる。これをE x e Jahn-Teller効果という。このような系において核振動の運動エネルギーを無視することなく取り扱う基礎方程式がE x e 動的Jahn-Teller方程式であるが、1957年にLonguet-Higginsらにより数値解が与えられて以来、現在まで一般の相互作用定数に対する厳密解は得られていない(特定の有理数の相互作用定数に対する解はJuddにより得られている)。近似解析解については、これまで強結合極限においても得られていなかったが、最近、われわれは原点での漸近挙動を正しく取り扱うことにより、強結合極限における解析解を得ることに成功した。

(2) 単一分子伝導における非弾性電流に関する研究

一般に電子が単一分子中を流れるとき、電子は分子振動と相互作用し、非弾性散乱を受けると考えられる。分子ワイヤーにおいては、この非弾性散乱によって電気伝導度が低下し、ジュール熱が発生する。したがって、分子デバイスを設計する際、非弾性散乱の影響を考慮する必要がある。一方で、振動励起による非弾性電流の発生は、単分子をスイッチングデバイスとして利用できる可能性を示している。

近年、HoらによってInelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) を用いた測定技術が確立され、電極表面に吸着した単分子を流れる非弾性電流を直接観測できるようになった。以来、様々な分子について非弾性電流の測定が行われ、特に $\pi$ 共役系ではC=C伸縮振動が鋭いピークを示すことが知られている。非弾性電流は分子の固有振動を反映しており、IETSは電極表面に吸着した分子の同定に役立つと考えられている。また、IETSは電子輸送におけるエネルギーの散逸過程を直接観測していることから、ナノサイエンスの立場からも注目されている。

本研究では電極を金電極、分子ワイヤーをチオフェンジチオールとして、振電相互作用定数を第一原理から計算した。さらに、その結果を電子輸送理論を記述できる非平衡グリーン函数理論と組み合わせることで非弾性電流を計算し、振電相互作用の電気伝導に対する影響を考察した。

他に以下のようなテーマで研究を行っている。

- (3) 振電相互作用定数の評価に関する研究
- (4) 新炭素材料の電子物性ならびに光物性に関する研究
- (5) 有機EL材料におけるキャリア輸送に関する研究

Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 福井謙一記念研究部第一  
Research Leader Keiji MOROKUMA リサーチリーダー 諸熊 奎治

The central theme of research of our group is “simulation of complex systems”, with a special emphasis on theories of chemical reactions. The goals of the research of this group are 1. to develop further hybrid (such as ONIOM) and other theoretical methods, 2. to demonstrate that such hybrid methods can be used for simulations of structures, reactions and dynamics and 3. to solve some of the important problems in each field. Our research is supported in part by the Institute and in large fraction by a 5-year grant in the area of High Performance Computing for Multi-Scale and Multi-Physics Phenomena from CREST (Core Research for Evolutional Science and Technology) program of JST (Japan Science and Technology Agency) until March 2012. With seven to ten postdoctoral fellows (both Fukui fellows and JST fellows) in the group, as well as with collaboration with my group at Emory University, we have a strong team of theoretical/computational chemists working together toward a common goal.

**(1) Simulations of Nanomaterials.** We continued our research efforts on quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) computations of carbon nanostructure formation based on density functional tight binding (DFTB). Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been one of representative nanotechnology materials and their various potential applications. Although SWNTs are known to be efficiently synthesized using metal catalyst, its growth mechanism is still not well understood. In order to understand interplay among feedstock carbon, nanotube, and metal, we have implemented growth simulations of metal-catalyzed SWNT using DFTB MD simulations. In 2007 we succeeded for the first time to simulate continued growth SWNT on Fe cluster in our simulation studies. This year we have successfully simulated SWNT growth from scratch (without seed SWNT) under a variety of conditions and our understanding of the growth process has given insight to its mechanism which has not been seen previously from either experimental or theoretical studies.

**(2) Simulations of Biomolecular Systems.** In recent years we have been studying structures and reactions of metalloenzyme systems mainly using the active site models, models in which the reaction center metal atoms, the first-shell ligands to the metal centers, the substrate and some times a few water molecules and next-shell ligands are explicitly included in the QM calculations, but all the other effects of protein are neglected. In the last few years we have started to consider the environmental effects of protein explicitly employing the ONIOM QM/MM scheme. We have been mainly optimizing the structures of intermediates and transition states of enzymatic reactions using very efficient micro-optimization scheme. In some cases we are also including the statistical or entropic effects of protein by performing QM/MM molecular dynamics. In a few examples we have found that the protein effects completely changed the mechanism of reaction, compared to the active-site models. In such a case, the involvement of protein environment not included in the active-site model is essential for the reaction.



## II 博士研究員

## 1. 博士研究員組織

(平成20年)

職	氏 名
福井謙一記念 研究部第一	福井センターフェロー Marcus Lundberg
	福井センターフェロー Lung Wa Chung
	福井センターフェロー Biswajit Saha
	福井センターフェロー Thomas V. Grimes
	(JST) フェロー 河津 励
	(JST) フェロー 太田 靖人
	(JST) フェロー 岡本 佳子
	(JST) フェロー Xin Li
	(JST) フェロー Pavel V. Avramov
	(JST) フェロー Safwat Abdel-Azeim
	(JST) フェロー Alister Page
福井センターフェロー	印出井 努
福井センターフェロー	田代 基慶
福井センターフェロー	Wilfredo Credo Chung
福井センターフェロー	坂上 貴洋



## 2. 博士研究員プロフィール

【氏名 (ふりがな)】	Marcus Lundberg (まーかす るんどべるぐ)
【職名】	FIFC Fellow to Nov. 2008
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	lundberg@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/</a>
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Multi-scale methods for biological reactions
【研究内容キーワード】	Oxygen activation, reaction mechanisms, QM/MM, ONIOM method
【学歴】	Feb 1998, Master of Science, Royal Institute of Technology, Sweden May 2005, Doctor of Philosophy, Stockholm University, Sweden
【学位】	Doctor of Philosophy, Stockholm University
【略歴】	April 1998 - April 2000. Development Engineer, Ericsson Mobile Communications AB, Sweden.
【所属学会】	American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. M. Lundberg and P.E.M. Siegbahn, Theoretical Investigations of Structure and Mechanism of the Oxygen-evolving Complex in PSII, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 20, <b>2004</b>, 4772-4780.</li> <li>2. M. Lundberg and P.E.M. Siegbahn, Quantifying the Effects of the Self-interaction Error in DFT - When do the Delocalized States Appear?, <i>J. Chem. Phys.</i> 122, <b>2005</b>, 224103-(1-9).</li> <li>3. M. Lundberg and K. Morokuma, Protein Environment Facilitates O<sub>2</sub> Binding in Non-Heme Iron Enzyme. An Insight from ONIOM Calculations on Isopenicillin N Synthase (IPNS), <i>J. Phys. Chem. B</i> 111, <b>2007</b>, 9380-9389.</li> <li>4. M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, Transition States in a Protein Environment-ONIOM QM:MM Modeling of Isopenicillin N Synthesis, <i>J. Chem. Theory. Comp.</i> 5, <b>2009</b>, 220-234.</li> <li>5. M. Lundberg and K. Morokuma, Determining Transition States in Bioinorganic Reactions, In Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Eds. E.I. Solomon, R.B. King, and R.A. Scott, Wiley Interscience, In Press.</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	2005 Arrhenius Award

【氏名 (ふりがな)】	Lung Wa Chung (るん わ ちゅん)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7631
【電子メールアドレス】	chung@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Metalloenzymes, photobiology, multi-scale simulations
【研究内容キーワード】	Reaction mechanism of metalloenzymes and photobiologies
【学歴】	August 2000, B. Sc. in Chemistry (1 <sup>st</sup> Hon.), The Hong Kong University of Science & Technology. August 2003, M. Phil. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology. August 2006, Ph.D. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology.
【学位】	Ph.D. in Chemistry from The Hong Kong University of Science & Technology
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Chung, L. W.; Wiest, O.; Wu, Y.-D. "A Computational Study on the Intramolecular Hydroacylation of 4-Alkynal Catalyzed by Cationic Rhodium Complex" <i>J. Org. Chem.</i> 2008, 73, 2649.</li> <li>2. Chung, L. W.; Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Morokuma, K. "A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO)" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2008, 130, 12298.</li> <li>3. Chung, L. W.; Hayashi, S.; Lundberg, M.; Nakatsu, T.; Kato, H.; Morokuma, K. "Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection" <i>J. Am. Chem. Soc. (Communication)</i> 2008, 130, 12880.</li> <li>4. Wu, Y.-D.; Chung, L. W.; Zhang, X.-H. "Hydrosilylation Reactions Discovered in the Last Decade: Combined Experimental and Computational Studies on the New Mechanisms," In: "Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis" Morokuma, K.; Musaev, D. G. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp285-316.</li> <li>5. Li, X.; Chung, L. W.; Paneth, P.; Morokuma, K. "DFT and ONIOM (DFT:MM) Studies on Co-C Bond Cleavage and Hydrogen Transfer in B12-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. Stepwise or Concerted Mechanism?" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2009, 131, 5115.</li> <li>6. Li, X.; Chung, L. W.; Mizuno, H.; Miyawaki, A.; Morokuma, K. "A Theoretical Study on the Natures of On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman" (revision).</li> <li>7. Chung, L. W.; Li, X.; Morokuma, K. "Modeling Enzymatic Reactions in Metalloenzymes and Photobiology by Quantum Mechanics (QM) and Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) Calculations," In "Quantum Biochemistry" Matta, C. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim, 2009 (an invited contribution).</li> <li>8. Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. "Mechanistic Studies on the Formation of Linear Polyethylene Chain Catalyzed by Palladium Phosphine-Sulfonate Complexes: Experiment and Theoretical Studies", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2009, 131, 14088.</li> <li>9. Chung, L. W.; Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Morokuma, K. "ONIOM Study on a Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry: Bacterial Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO)", manuscript in preparation.</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	Biswajit Saha (びすわじと さは)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Morokuma Group, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 203
【直通電話】	075-711-7834
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	saha@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~saha">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~saha</a>
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Molecular dynamics simulations and electronic structure calculations of nano-materials
【研究内容キーワード】	Fullerene, nano-tube, metallofullerene, polycyclic aromatic hydrocarbon, DFTB
【学歴】	November 1998, Master of Science, Calcutta University, India December 2003, Doctor of Science, Indian Association for the Cultivation of Science (IACS), Jadavpur University, India
【学位】	Ph. D. (Science)
【略歴】	December 2003, Postdoctoral fellow, University of Kassel, Germany September 2004, JSPS postdoctoral fellow, Kyoto University, Japan November 2006, Postdoctoral fellow, FIFC, Kyoto University, Japan
【所属学会】	Life member, IACS, India
【学会活動】	Reviewer, the Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. B. Saha, S. Shindo, S. Irle, K. Morokuma, "Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Dynamic Fullerene Self-Assembly in Benzene Combustion", <b>ACS Nano</b> <b>3</b> , 2241 (2009) 2. B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Investigation of electronic spectra and Excited-state geometries of poly-para-phenylene vinylene (PPV) and poly-para-phenylene by symmetry adapted configuration-interaction (SAC-CI) method", <b>J. Phys. Chem. A</b> <b>111</b> , 5473, (2007). 3. B. Saha, S. Fritzsche, "Influence of dense plasma on the low lying transitions in Be-like ions: relativistic multiconfiguration Dirac-Fock calculation", <b>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</b> <b>40</b> , 259 (2007). 4. B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Singly and doubly excited states of butadiene, acrolein and glyoxal: geometries and electronic spectra", <b>J. Chem. Phys.</b> <b>124</b> , 014316 (2006). 5. B. Saha, S. Fritzsche, "Be I isoelectronic ions embedded in hot plasma", <b>Phys. Rev. E</b> <b>73</b> , 036405 (2006).
【学術関係の受賞など】	JSPS postdoctoral research fellowship 2004-2006 Research fellowship, IACS, India 1999-2003 National scholarship, Indian Government, 1990-1995

【氏名 (ふりがな)】	Thomas V. Grimes (とーます ぐらいむす)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 207
【直通電話】	075-711-7893
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	grimes@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Properties of nanomaterials
【研究内容キーワード】	CNT-encapsulates
【学歴】	2004, Bachelor of Science, Chemistry, Letourneau University 2007, Doctor of Chemistry, University of North Texas
【学位】	Doctor of Chemistry
【略歴】	2004-2007 University of North Texas 2008-2009 FIFC 2009-present Texas Tech University
【所属学会】	American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. "Performance of the correlation consistent Composite Approach for transition states: A comparison to G3B theory;" T. V. Grimes, T. R. Cundari, A. K. Wilson, N. J. DeYonker; <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>2007</b>, <i>127</i>, 154117/1-154117/8</li> <li>2. "Activation of Carbon-Hydrogen Bonds <i>via</i> 1,2-Addition across M-X (X = OH or NH<sub>2</sub>) Bonds of <i>d</i><sup>6</sup> Transition Metals: A Computational Study;" T. R. Cundari, T. V. Grimes, T. B. Gunnoe; <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>2007</b>, <i>129</i>, 13172-13182</li> <li>3. "Intertrimer and Intratrimer Metallophilic and Excimeric Bonding in the Ground and Phosphorescent States of Trinuclear Coinage Metal Pyrazolates: A Computational Study;" T. V. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari; <i>J. Phys. Chem. A</i> <b>2006</b>, <i>110</i>, 5823-5830.</li> <li>4. "Octahedral [TpRu (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OR]<sup>n+</sup> Complexes (Tp = hydridotris (pyrazolyl) borate; R=H or Ph; n=0 or 1): Reactions at Ru(II) and Ru(III) Oxidation States with Substrates that Possess Carbon-Hydrogen Bonds;" Y. Feng, T. B. Gunnoe, T. V. Grimes, T. R. Cundari; <i>Organometallics</i> <b>2006</b>, <i>25</i>, 5456-5465.</li> <li>5. "The correlation-consistent composite approach: Application to the G3/99 test set;" N. J. DeYonker, T. V. Grimes, S. Yockel, A. Dinescu, B. Mintz, T. R. Cundari, A. K. Wilson; <i>J. Chem. Phys.</i> <b>2006</b>, <i>125</i>, 104111</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	Fukui Fellow

【氏名 (ふりがな)】	河津 励 (かわつ つとむ)
【職名】	JSTフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井記念研究部第一
【研究室】	福井謙一記念研究センター 212号室
【直通電話】	075-711-7631
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	kawatsu@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp/top/member/kawatsu/index.html">http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp/top/member/kawatsu/index.html</a>
【研究分野】	蛋白質シミュレーション
【現在の研究課題】	酵素反応の自由エネルギー計算
【研究内容キーワード】	蛋白質、反応、自由エネルギー、分子動力学、量子化学
【学歴】	2002年2月名古屋大学理学研究科物質理学専攻博士後期課程修了
【学位】	2002年2月理学博士(名古屋大学)
【略歴】	2002年 3月デューク大学化学科ポスドク、 2005年 9月ジョージア工科大学化学生化学科ポスドク、 2006年11月京都大学福井謙一記念研究センターJSTフェロー
【所属学会】	American Physical Society, American Biophysical Society, 日本生物物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, "Transition states in the protein environment - ONIOM QM:MM modeling of isopenicillin N synthesis," <i>J. Chem. Theory Comput.</i> <b>2009</b>, 5, 222-234.</li> <li>2. T. Kawatsu, V. Coropceanu, A. Ye, J.-L. Brédas, "A Quantum-Chemical Approach to Electronic Coupling: Application to Charge Separation and Charge Recombination Pathways in a Model Molecular Donor-Acceptor System for Organic Solar Cells," <i>J. Phys. Chem. C</i> <b>2008</b>, 112, 3429-3433.</li> <li>3. T. Kawatsu, D. N. Beratan, T. Kakitani, "Conformationally averaged score functions for electronic propagation in proteins," <i>J. Phys. Chem. B</i> <b>2006</b>, 110, 5747.</li> <li>4. T. Kawatsu, D. N. Beratan, "Electron transfer between cofactors in protein domains linked by a flexible tether," <i>Chem. Phys.</i> <b>2006</b>, 326, 259.</li> <li>5. S. S. Skourtis, I. A. Balabin, T. Kawatsu, D. N. Beratan, "Protein dynamics and electron transfer: electronic decoherence and non-Condon effects," <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> <b>2005</b>, 102, 3552.</li> <li>6. H. Nishioka, A. Kimura, T. Yamato, T. Kawatsu, T. Kakitani, "Interference, fluctuation and alternation of electron tunneling in protein media. 2. Non-Condon theory for the energy gap dependence of electron transfer rate," <i>J. Phys. Chem. B</i> <b>2005</b>, 109, 15621.</li> <li>7. H. Nishioka, A. Kimura, T. Yamato, T. Kawatsu, T. Kakitani, "Interference, fluctuation and alternation of electron tunneling in protein media. 1. Two tunneling routes in photosynthetic reaction center alternate due to thermal fluctuation of protein conformation," <i>J. Phys. Chem. B</i> <b>2005</b>, 109, 1978</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	太田 靖人 (おおた やすひと)
【職名】	産官学連携研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 203号室
【直通電話】	075-711-7831
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	ota@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	単層カーボンナノチューブ成長シミュレーション
【研究内容キーワード】	カーボンナノチューブ、タイトバインディングMD、遷移金属
【最終学歴】	2001年3月金沢大学大学院自然科学研究科数理情報科学専攻博士後期課程修了
【学位】	2001年3月博士(理学)(金沢大学)
【略歴】	2002年2月産業技術総合研究所関西センター 研究員、2004年12月ペンシルバニア州立大学 日本学術振興会海外特別研究員、2006年12月京都大学福井謙一記念研究センター 研究員
【所属学会】	日本化学会
【学会活動】	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma, "Temperature dependence of iron-catalyzed continued single-walled carbon nanotube growth rates: density functional tight-binding molecular dynamics simulations" <i>J. Phys. Chem. C</i>, <b>113</b>, 159-169(2009).</li> <li>2. Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma, "Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster" <i>Carbon</i> <b>47</b>, 1270-1275 (2009).</li> <li>3. Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma, "Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: density-functional tight-binding molecular dynamics simulations" <i>Phys. Rev.</i> <b>B 79</b>, 195415 (2009).</li> <li>4. Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma, "Growth simulations of a single walled carbon nanotube on an iron cluster: Density functional tight-binding molecular dynamics" <i>ACS NANO</i> <b>2</b>, 1437-1444 (2008).</li> <li>5. Yasuhito Ohta, A. Soudackov, and S. Hammes-Schiffer, "Extended Spin-Boson Model for Nonadiabatic Hydrogen Tunneling in the Condensed Phase" <i>J. Chem. Phys.</i> <b>125</b>, 144522-144537 (2006)</li> <li>6. Yasuhito Ohta and K. Ohta, "Interconversion Behavior of the C-H Bond in the CH<sub>4</sub><sup>+</sup> Radical Cation: Ab initio Molecular Dynamics Study," <i>J. Comput Chem</i> <b>25</b>, 1910-1919 (2004)</li> <li>7. Yasuhito Ohta, K. Ohta, and K. Kinugawa, "Quantum effect on the internal proton transfer and structural fluctuation in the H<sub>5</sub><sup>+</sup> cluster" <i>J. Chem. Phys.</i> <b>121</b>, 10991-10999 (2004).</li> <li>8. Yasuhito Ohta, K. Ohta, and K. Kinugawa, "Ab initio centroid path integral molecular dynamics: Application to vibrational dynamics of diatomic molecular systems," <i>J. Chem. Phys.</i> <b>120</b>, 312-320 (2004).</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	岡本 佳子 (おかもと よしこ)
【職名】	JSTフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井謙一記念研究部第一
【研究室】	203号室
【直通電話】	075-711-7831
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	okamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	理論物理、計算科学、理論化学
【現在の研究課題】	単層カーボンナノチューブ生成における遷移金属触媒の役割の解明
【研究内容キーワード】	カーボンナノチューブ、遷移金属触媒、分子動力学計算
【最終学歴】	京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻 博士課程中退
【学位】	京都大学博士 (理学)
【略歴】	三菱総合研究所研究員 外務省在ウィーン日本政府代表部専門調査員 京都大学大学院理学研究科 研究生 福井謙一記念研究センター 研究補助 2007年3月より 福井謙一記念研究センター JSTフェロー
【所属学会】	日本物理学会、日本化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Y. Okamoto, Spin Wave and Sound in High-Field Phase of Solid Helium-3, <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>75</b>, 094601/1-16 (2006).</li> <li>2. S. Irle, Y. Okamoto, G. Zheng and K. Morokuma, NCC-DFTB Molecular Dynamics Study of Fe/Co/Ni Catalyst Particle Melting and Carbide Formation During SWCNT Nucleation, in “DFT calculations on fullerenes and carbon nanotubes”, ed. V.A. Basiuk and S. Irle, Research Signpost, 413-434 (2009).</li> <li>3. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster, <i>Carbon</i>, <b>47</b>, 1270-1275 (2009).</li> <li>4. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Temperature dependence of SWNT growth process on an iron cluster: density Journal of Low Temperature Physics 第134巻 1-2号 151 (2004年1月)</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	Xin Li (しん り)
【職名】	JST Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	lixin@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	1. Radical Reaction Mechanism in B <sub>12</sub> -Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase 2. Reversibly Photoswitchable Fluorescent Protein: Dronpa 3. Irreversible Photoconversion Fluorescent Protein: Kaede
【研究内容キーワード】	Reaction mechanisms of metalloenzymes and photobiology
【最終学歴】	June 2005, Ph. D., College of Chemistry, Liaoning Normal University
【学位】	Ph. D. in Physical Chemistry from Liaoning Normal University
【略歴】	July 2005-May 2007, Postdoctoral Fellow, Peking University
【主な著書、学術論文 (過去5年以内)	1. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "An Ab initio Study of Proton-Transfer Reaction in Be <sup>2+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> and the Spatial Changing Feature in the Formation Process of Hydroxide", <i>J. Theor. Comp. Chem.</i> <b>5</b> (1), 75-85 (2006). 2. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "ABEEM/MM-based Pair Potential for Molecular Dynamics Simulation of Fe <sup>2+</sup> (aq) and Fe <sup>3+</sup> (aq)", <i>J. Theor. Comp. Chem.</i> <b>5</b> (1), 341-353 (2006). 3. Ling Xu, Xin Li, et al., "Ion-Specific Swelling of Poly (Styrene Sulfonic Acid) Hydrogel", <i>J. Phys. Chem. B</i> <b>111</b> (13), 3391-3397 (2007). 4. Fu-Qiang Shi, Xin Li, et al., "DFT Study of the Mechanisms of In Water Au(I)-Catalyzed Tandem [3,3]-Rearrangement/Nazarov Reaction/[1,2]-Hydrogen Shift of Enynyl Acetates: A Proton-Transport Catalysis Strategy in the Water-Catalyzed [1,2]-Hydrogen Shift", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>129</b> , 15503-15512 (2007). 5. Xin Li, Si-Yu Ye, Chuan He, and Zhi-Xiang Yu, "Mechanisms of Brønsted Acid Catalyzed Additions of Phenols and Protected Amines to Olefins: A DFT Study", <i>Eur. J. Org. Chem.</i> 4296-4303 (2008). 6. Lung Wa Chung, Xin Li, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Keiji Morokuma, "A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO)" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>131</b> , 12298 (2008). 7. Xin Li, Lung Wa Chung, Piotr Paneth, and Keiji Morokuma, "DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on Co-C Bond Cleavage and Hydrogen Transfer in B <sub>12</sub> -Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. Stepwise or Concerted Mechanism?" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>131</b> , 5115-5125 (2009). 8. Xin Li, Lung Wa Chung, Hideaki Mizuno, Atsushi Miyawaki, and Keiji Morokuma, "A Theoretical Study on the Nature of On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman", (in revision).
【学術関係の受賞など】	Postdoctoral Science Fund of China in Peking University, 2006.



【氏名 (ふりがな)】	Pavel V. Avramov (ぱうえる あぶらもふ)
【職名】	JST Fellow (2008)
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	
【直通電話】	
【FAX】	
【電子メールアドレス】	paul@iph.krasn.ru
【研究分野】	Electronic structure calculations of novel materials
【現在の研究課題】	Electronic structure of silicon and carbon nanoclusters
【研究内容キーワード】	Electronic structure of elementary carbon and silicon/silica nanoclusters, dynamics of the atomic base of carbon nanoclusters and their derivatives, structure and properties of Goldberg-type silicon and carbon clusters
【学歴】	Krasnoyarsk State University, 1982
【学位】	PhD (1992), Candidate of Sciences (phys. and math, 2001)
【略歴】	1993-now, Institute of Physics of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia; 1997-now Chair of inorganic Chemistry, Chair of Physical Chemistry, Chair of Analytical Chemistry, Group of electronic structure of novel nanostructured materials, Krasnoyarsk State University, Siberian State University Russia; 2002-2003, Rice University, USA, 2003-2004, Ames National Lab, 2005-2008, JAE
【所属学会】	ACS, WATOC, JSAP, etc.
【学会活動】	PRB, PRL, JPC referee
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Sorokin P.B., Avramov P.V., Chernozatonskii L.A., Fedorov D.G., Ovchinnikov S.G., Atypical Quantum Confinement Effect in Silicon Nanowires, <i>J. Phys. Chem. A</i>, <b>112</b>, 9955-9964 (2008).</li> <li>2. Avramov P.V., Fedorov D.G., Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A., Ovchinnikov S.G., Quantum Dots Embedded into Silicon Nanowires Effectively Partition Electron Confinement, <i>J. Appl. Phys.</i>, <b>104</b>, 054305-1 - 054305-6 (2008).</li> <li>3. Avramov P.V., Sakai S., Naramoto H., Narumi K., Matsumoto Y., Maeda Y., Theoretical DFT Study of Atomic Structure and Spin States of the <math>\text{Co}_x(\text{C}_{60})_n</math> (<math>x=3-8, n=1,2</math>) Complex Nanoclusters, <i>J. Phys. Chem. C</i>, <b>112</b>, 13932-13936 (2008).</li> <li>4. Sorokin P.B., Avramov P.V., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Ovchinnikov S.G., Fedorov A.S., Density functional study of &lt;110&gt;-oriented thin silicon nanowires, <i>Phys. Rev. B</i>, <b>77</b>, 235417-1 - 235417-5 (2008).</li> <li>5. Sakai S., Sugai I., Mitani S., Takanashi K., Matsumoto Y., Naramoto H., Avramov P.V., Okayasu S., Maeda Y., Giant tunnel magnetoresistance in co-deposited fullerene-cobalt films in the low bias-voltage regime. <i>Appl. Phys. Lett.</i>, <b>91</b>, 242104-1 - 242104-3 (2007).</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	More than 30 grants: international, national or domestic as a participant or head, European Academy Prize in Physics, 1994.

【氏名 (ふりがな)】	Safwat Abdel-Azeim (さふわつと あぶでる あじーむ)
【職名】	CREST fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	
【電子メールアドレス】	safwat.abdel-azeim@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp/top/eng/member2.html#safa">http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp/top/eng/member2.html#safa</a>
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Enzymatic catalysis
【研究内容キーワード】	Metalloenzyme, QM/MM methods, MetH, MetE and homocysteine activation
【学歴】	June 2004, Master of Sci., physical chemistry University of Paris-XI July 2008, Doctor of Sci., Molecular modeling University of Paris-XI
【学位】	Doctor of Science from Paris-XI University
【略歴】	Oct. 2008, Postdoctoral Fellow, Kyoto University
【所属学会】	SFBBM, société française de biochimie et biologie moléculaire
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Van Der Rest, G. (2005). Thermochemical properties of the ammonia-water ionized dimer probed by ion-molecule reactions. <i>J. Phys. Chem. A</i> <b>109</b>, 2505-2513.</li> <li>2. Mouawad, L., Tétreau, C., <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Perahia, D. and Lavalette, D. (2007). CO Migration in cytochrome P450cam studied by molecular dynamics simulations. <i>Prot. Sci.</i>, <b>16</b>, 781-794</li> <li>3. Darra, E., <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Manara, A., Shoji, K., Maréchal, J-D., Mariotto, S., Cavalieri, E., Perbellini, L., Pizza, C., Perahia, D., Crimi, M., and Suzuki, H., (2008). Insight into the apoptosis-induced action of -bisabolol towards malignant tumour cells: involvement of lipid rafts and bid. <i>Arch. Biochem. Biophys.</i>, <b>476</b>, 113-123.</li> <li>4. <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Mouawad, L., Perahia, D., and Maréchal, J-D, (2008). Study of the molecular basis of the unusual calcium binding properties of the Human centrin-2 by a combined MD and QM/MM approach. Poster in the International Symposium - Theoretical Biochemistry - Methods and Applications Wenner-Gren Center, Stockholm-Sweden, May 14-17, 2008.</li> <li>5. Scarabelli, T., Mariotto, S., <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Shoji, K., Darra, E., Stephanou, A., Chen-Scarabelli, C., Marechal, J-D., Knight, R., Ciampa, A., Carcereri, de Prati, A., Z., Yuan, E., Cavalieri, Allebban, Z., Menegazzi, M., Latchman, D., Pizza, C., Perahia, D. , and Suzuki, H. (2009). Targeting STAT1 by myricetin and delphinidin provides efficient protection in the heart from ischemia/reperfusion-induced injury. <i>FEBS Lett.</i> <b>583</b>, 531-541.</li> <li>6. <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Mouawad, L., Perahia, D., and Maréchal, J-D. QM/MM study of calcium binding properties of the human centrin-2, (to be submitted).</li> <li>7. Romeo, S., <b>Abdel-Azeim, S.</b>, Mariotto, S., Pizza, C., Shoji, K., Darra, E., Marechal, J-D., Ciampa, A., Cavalieri, Allebban, Z., Menegazzi, Perahia, D. , and Suzuki, H. Structural features of catechins responsible for inhibitory action on signal transducer and activator of transcription 1 (to be submitted).</li> <li>8. Homocysteine activation in Cobalamin-dependent methyltransferase: DFT and ONIOM study. <b>S. Abdel-Azeim</b>, X. Li, L. W. Chung and K. Morokuma, manuscript in preparation</li> </ol>

【氏名 (ふりがな)】	Alister Page (ありすたー ぺいじ)
【職名】	CREST Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 203
【直通電話】	075-711-7831
【FAX】	095-781-4757
【電子メールアドレス】	alisterpage@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Molecular Dynamics simulations and electronic structure calculations of single-walled carbon nanotube nucleation and growth processes.
【研究内容キーワード】	Single-walled carbon nanotube, self-assembly, nucleation, growth, healing, (n,m)chirality, density-functional tight-binding
【学歴】	2004, Bachelor of Mathematics (Honours Class I), The University of Newcastle, Australia 2004, Bachelor of Science (Honours Class I), The University of Newcastle, Australia 2008, Doctor of Philosophy, The University of Newcastle, Australia
【学位】	Doctor of Philosophy, The University of Newcastle, Australia
【略歴】	2008, Postdoctoral Research Associate, Priority Research Centre for Energy, Department of Chemical Engineering, The University of Newcastle, Australia
【所属学会】	American Chemical Society, Royal Australian Chemistry Institute
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. A. J. Page, B. Moghtaderi, “Molecular Dynamics Simulation of the Low-Temperature Partial Oxidation of CH <sub>4</sub> ”, <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>20</b> , 1539, (2009) 2. A. J. Page, E. I. von Nagy-Felsobuki, “Ab Initio Rovibrational Spectrum of the NaH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Ion-Quadrupole Complex”, <i>Theor. Chem. Acc.</i> , <b>120</b> , 87, (2009) 3. A. J. Page, E. I. von Nagy-Felsobuki, “Trends in Low-Lying Electronic States of XH <sub>2</sub> (X = Li, Na, K)”, <i>J. Mol. Struct. (THEOCHEM)</i> , <b>853</b> , 53, (2008) 4. A. J. Page, E. I. von Nagy-Felsobuki, “Ab Initio Study of Ground State MH <sub>2</sub> , HMHe <sup>+</sup> and MHe <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , M = Mg, Ca”, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , <b>10</b> , 1285, (2008) 5. A. J. Page, E. I. von Nagy-Felsobuki, “Rovibrational Spectra of LiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , LIHD <sup>+</sup> and LiD <sub>2</sub> <sup>+</sup> Determined using FCI Property Surfaces”, <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>111</b> , 4478, (2007)
【学術関係の受賞など】	Australian Post-Graduate Award (2005-2008) RACI Chemistry Honours Prize (2004) Deans Medal, Faculty of Science and IT, The University of Newcastle (2004)

【氏名 (ふりがな)】	印出井 努 (いんてい つとむ)
【職名】	福井センターフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 204号室
【直通電話】	075-711-7863
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	indei@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~indei/index.html">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~indei/index.html</a>
【研究分野】	高分子の物理化学
【現在の研究課題】	会合高分子系のレオロジーの理論研究
【研究内容キーワード】	会合高分子・レオロジー・組み換え網目
【最終学歴】	2001年3月筑波大学大学院博士課程物理学研究科物理学専攻修了
【学位】	2001年3月筑波大学博士 (理学) 博士
【略歴】	2003年4月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻COE博士研究員 2005年4月京都大学福井謙一記念研究センターフェロー
【所属学会】	日本物理学会、日本高分子学会、日本レオロジー学会、 American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Tsutomu Indei</u>, Fumihiko Tanaka, “Rheological Study of Transient Polymer Networks cross-linked by Two-component Associative Groups -Inversion of the Gel Skeletal Structure-”, <i>J. Rheol.</i>, <b>48</b>, 641-661 (2004)</li> <li>2. <u>Tsutomu Indei</u>, Fumihiko Tanaka, “Theory of Transient Polymer Networks cross-linked by Two-component Associative Groups”, <i>J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reorogi Gakkaishi)</i>, <b>32</b>, 285-293 (2004)</li> <li>3. <u>Tsutomu Indei</u>, Tsuyoshi Koga, Fumihiko Tanaka, “Theory of Shear-Thickening in Transient Networks of Associating Polymers”, <i>Macromol. Rapid. Commun.</i>, <b>26</b>, 701-706 (2005)</li> <li>4. <u>Tsutomu Indei</u>, “Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity”, <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>127</b>, 144904 (2007)</li> <li>5. <u>Tsutomu Indei</u>, “Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity. II. Sol/Gel Transition and Rheology”, <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>127</b>, 144905 (2007)</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	日本レオロジー学会論文賞 (2005年度)

【氏名 (ふりがな)】	田代 基慶 (たしろ もとみち)
【職名】	福井センターフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 213号室
【直通電話】	075-711-7902
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	tashiro@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	<a href="http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~tashiro">http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~tashiro</a>
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	電子・分子衝突、分子の光電離
【研究内容キーワード】	R行列法、散乱理論、共鳴、光電離
【最終学歴】	2002年3月京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士後期課程修了
【学位】	2002年3月博士(理学)(京都大学)
【略歴】	2002年4月京都大学理学部研修員、2002年5月独マックス・プランク研究所ポストドク研究員、2003年11月米カリフォルニア大学デービス校ポストドク研究員、2004年11月米エモリー大学ポストドク研究員、2005年4月日本学術振興会海外特別研究員、2006年10月京都大学福井謙一記念研究センター・センターフェロー
【所属学会】	日本物理学会
【在外研究歴】	2002年 5月-2003年11月独マックス・プランク研究所 (R. Schinke 博士)、2003年11月-2004年11月米カリフォルニア大学デービス校化学 (A. A. Stuchebrukhov 教授)、2004年11月-2006年10月米エモリー大学化学 (諸熊奎治教授) (2005年4月-2006年10月は日本学術振興会海外特別研究員)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Motomichi Tashiro “Electron scattering from gas-phase glycine molecules” <i>Journal of Chemical Physics</i> <b>129</b>, 164308 (2008)</li> <li>2. Motomichi Tashiro “Electron impact excitations of S<sub>2</sub> molecules” <i>Chemical Physics Letters</i> <b>453</b>, 145 (2008)</li> <li>3. Motomichi Tashiro “Exchange effects in elastic collisions of spin-polarized electrons with open-shell” molecules with 3<sup>2</sup>g- symmetry <i>Physical Review A</i> <b>77</b>, 012723 (2008)</li> <li>4. Motomichi Tashiro and Keiji Morokuma, “R-matrix calculation of integral and differential cross sections for low-energy electron-impact excitations of the N<sub>2</sub> molecule” <i>Physical Review A</i> <b>75</b>, 012720 (2007).</li> <li>5. Motomichi Tashiro, Keiji Morokuma and Jonathan Tennyson, “R-matrix calculation of differential cross sections for low-energy electron collisions with ground and electronically excited state O<sub>2</sub> molecules” <i>Physical Review A</i> <b>74</b>, 022706 (2006).</li> <li>6. Motomichi Tashiro, Keiji Morokuma and Jonathan Tennyson, “R-matrix calculation of electron collisions with electronically excited O<sub>2</sub> molecules” <i>Physical Review A</i> <b>73</b>, 052707 (2006).</li> <li>7. Motomichi Tashiro and Alexei A. Stuchebrukhov, “Thermodynamic Properties of Internal Water Molecules in Hydrophobic Cavity around Catalytic Center of Cytochrome c Oxidase” <i>Journal of Physical Chemistry B</i> <b>109</b>, 1015 (2005).</li> <li>8. Zhen-Wang Qu, Hui Zhu, Motomichi Tashiro, Reinhard Schinke and Stavros C. Farantos, “The Huggins band of ozone: Unambiguous electronic and vibrational assignment” <i>Journal of Chemical Physics</i> <b>120</b>, 6811 (2004).</li> <li>9. Hui Zhu, Zhen-Wang Qu, Motomichi Tashiro and Reinhard Schinke, “On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone” <i>Chemical Physics Letters</i> <b>384</b>, 45 (2004).</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	日本学術振興会海外特別研究員 (2005年4月-2006年10月)

【氏名 (ふりがな)】	Wilfredo Credo Chung (ういるふれーど くれーど ちゅん)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 213
【直通電話】	075-711-7902
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	wchung@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Theoretical elucidation of reaction mechanisms and dynamics of important molecules in the electronic ground and excited states
【研究内容キーワード】	potential energy surface, wave packet dynamics, conical intersection, diabatic representation, QM/MM
【学歴】	March 1991, Bachelor of Science in Chemical Engineering, University of San Carlos, Cebu City, Philippines October 1999, Master of Science in Chemistry, Mindanao State University-Iligan Institute of Technology, Iligan City, Philippines March 2007, Doctor of Science, Graduate School of Science, Tohoku University
【学位】	Doctor of Science, Tohoku University
【略歴】	March 1992-June 1993 Research and Development Chemist, Treasure Island Industrial Corporation, Cebu City, Philippines June 1994-October 1996 Lecturer, Colleges of Arts, Sciences and Engineering, Saint Joseph Institute of Technology, Butuan City, Philippines November 1996-March 2003 Lecturer, Department of Chemistry, Northern Mindanao State Institute of Science and Technology, Butuan City, Philippines August 2007-September 2007 Postdoctoral Fellow, Laboratory of Theoretical Chemistry, Tohoku University October 2007-present Center Fellow, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University
【所属学会】	Chemical Society of Japan, Japan Society for Molecular Science
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)雑誌	1. W. Chung and T. Ishida, "Comparative essential dynamics of the interaction of human TRAF3 with human CD40 and Epstein-Barr virus LMP1 proteins" J. Phys. Chem. B (in preparation). 2. M. Yamaki, K. Hoki, T. Teranishi, W. C. Chung, F. Pichierri, H. Kono and Y. Fujimura, Theoretical design of an aromatic hydrocarbon rotor driven by a circularly polarized electric field, J. Phys. Chem. A, 2007. 3. W. C. Chung, Z. Lan, Y. Ohtsuki, N. Shimakura, W. Domcke and Y. Fujimura, Conical intersections involving the dissociative $^1\pi\sigma^*$ state in 9H-adenine: a quantum chemical <i>ab initio</i> study, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2075.2084 (2007). 4. W. C. Chung and E. W. Ignacio, A DFT study on the intramolecular dissociation pathways of ethyl fluoroformate radical cation in the gas phase; II. Keto path, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 713, 153-159 (2005). 5. W. C. Chung and E. W. Ignacio, A DFT study on the intramolecular dissociation pathways of ethyl fluoroformate radical cation in the gas phase; I. Enol path, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 677, 97-104 (2004).

【氏名 (ふりがな)】	Takahiro Sakaue (さかうえ たかひろ)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 204
【直通電話】	075-711-7863
【FAX】	
【電子メールアドレス】	sakaue@scphys.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Statistical physics
【現在の研究課題】	Nonequilibrium phenomena in softmatter and biological systems
【研究内容キーワード】	Polymer, biopolymer, fluctuation and response
【学歴】	March 2001, Master of Sci., Graduate School of Science, Kyoto University March 2004, Doctor of Sci., Graduate School of Science, Kyoto University
【学位】	Doctor of science from Kyoto university
【略歴】	Apr, 2003, JSPS Fellow (DC2), Kyoto University Apr. 2004, JSPS Fellow (PD), College de France Apr. 2005, JSPS Fellow (PD), Kyoto University Apr. 2008, FIFC Fellow, Kyoto University
【所属学会】	Physical society of japan
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)雑誌	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Takahiro Sakaue, Kenichi Yoshikawa, “Water and Biomolecules- Physical Chemistry of Life Phenomena” (edited by K. Kuwajima, Springer-Verlag, 2009) Chapter 3 “Transition in the higher-order structure of DNA in aqueous solutions”</li> <li>2. Takahiro Sakaue, Natsuhiko Yoshinaga, “Dynamics of Polymer Decompression: Expansion, Unfolding and Ejection”, <i>Physical Review Letters</i>, <b>102</b>, 14832:1-4 (2009).</li> <li>3. Takahiro Sakaue, Takao Ohta, “Probing Nonequilibrium Fluctuations through Linear Response”, <i>Physical Review E</i>, <b>77</b>, 050102:1 - 4(R) (2008).</li> <li>4. Takahiro Sakaue, “Nonequilibrium Dynamics of Polymer Translocation and Straightening”, <i>Physical Review E</i>, <b>76</b>, 021803:1 - 7 (2007).</li> <li>5. Takahiro Sakaue, “Semiflexible Polymer Confined in Closed Spaces”, <i>Macromolecules</i>, <b>40</b>, 5206-5211 (2007).</li> </ol>
【学術関係の受賞など】	Inoue Research Award for Young Scientists (2004) JSPS Research Fellowships for Young Scientists(DC2) 2003-2004 JSPS Research Fellowships for Young Scientists(PD) 2004-2008

## III 研究広報活動

## 1. 福井謙一記念研究センターシンポジウム

第6回センターシンポジウム (2007/12/2 10:00-18:00)

日 時	平成20年12月2日 (火)	
場 所	京都大学福井謙一記念研究センター (3F 大会議室)	
開会の辞	榊 茂好 (センター長)	10:00-10:10
ご挨拶	大寫 幸一郎 (京大・工学研究科長)	10:10-10:20
講 演		
	原田 明 (阪大・理) 「ロタキサンの化学－分子マシンへの道」	10:20-11:20
	江原 正博 (分子研) 「高精度電子状態理論の開発と応用－理論精密分光と光物性科学への展開－」	11:30-12:30
	吉川 研一 (京大・理) 「長鎖DNAの折り畳み相転移：その物理化学と生物的意義」	13:30-14:30
	ポスターセッション	14:45-17:15
	懇親会 (1F多目的ルーム)	17:30-19:30

## 2. 諸熊奎治リサーチリーダー恩賜賞・日本学士院賞受賞記念講演会および祝賀会 (2008/6/28 16:00-20:00)

## ・講演会

日 時	平成20年 (2008) 6月28日 (土) 16:00-	
会 場	京都大学福井謙一記念研究センター 大会議室 (3階)	
開会の辞	センター長	
祝 辞	丸山 正樹 (京都大学副総長)	
祝 辞	長倉 三郎	
講 演	諸熊 奎治 (センター リサーチリーダ) 「分子の構造・機能・反応設計の魅力 －理論化学・計算化学研究の五十年間」	



・ 記念撮影会

日 時 平成20年(2008)6月28日(土) 講演会終了後  
福井謙一記念研究センター正面玄関にて

・ 祝賀会

日 時 平成20年6月28日(土) 18:00~  
会 場 ホリデイ・イン京都 大文字の間(4階)

### 3. センターセミナー

#### 第5回福井センターセミナー

日 時 平成20年11月18日(火) 15:00-17:00

場 所 京都大学福井謙一記念研究センター 3F 大会議室

15:00~15:30 Wilfredo C. Chung (福井センター)

“Theoretical Study on the Photochemical Dynamics of the Low-Lying Excited States of 9H-Adenine and Short All-Trans Polyenes through Conical Intersections”

15:30~16:00 Motomichi Tashiro (福井センター)

「低エネルギー電子と分子の衝突過程に関する理論的研究」

16:00~17:00 Liviu F. Chibotaru (University of Leuven)

“Spin-vibronic superexchange and dynamical vibronic order in ammoniated cubic fullerenes”

#### 第6回福井センターセミナー

日 時 平成21年1月13日(火) 15:00-17:00

場 所 京都大学福井謙一記念研究センター 3F 大会議室

15:00~15:30 Lung Wa Chung (FIFC)

“Theoretical Studies on the Reaction Mechanism of Metalloenzyme and Photobiology”

15:30~16:00 Biswajit Saha (FIFC)

“Fullerene self-assembly during combustion: DFTB MD simulations”

16:00~17:00 Slawomir Grabowski (University of Łódź)

“The nature of hydrogen bond - is it covalent or electrostatic interaction?”

## IV 研究業績 (2008)

## 1. 専任教員

総合研究部門 専任教員 General Division Fulltime Faculty

准教授 石田 俊正 Associate Professor **Toshimasa ISHIDA**

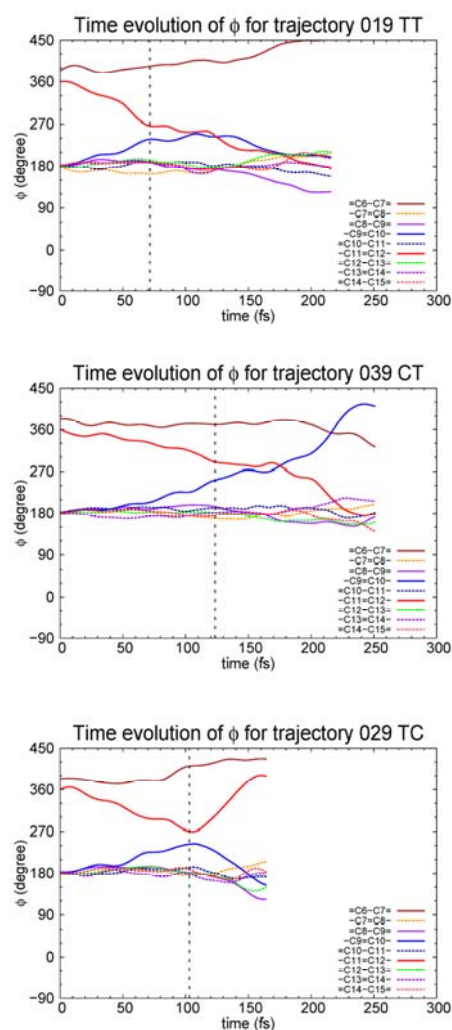
## 1. Summary of the research of the year

## (1) Analysis of ab initio non-adiabatic trajectories for Schiff base retinal

Non-adiabatic ab initio trajectories were carried out for Schiff base retinal in vacuo. We analyzed back-bone movements of the molecule here.

There are several models have been proposed for the motion of the retinal backbone in the photoisomerization.

We analyzed the time evolution of dihedral angles related to the backbone CC and CN bonds. In Rhodopsin, the initial geometry of photoisomerization is confined by surrounding atoms as the observed crystal structure indicates and would be inclined to rotate the -C11=C12-bond in the counterclockwise direction. Thus, we mainly analyze those trajectories that cause this rotation in the initial stage of time evolution. Figs. 1 show examples of the trajectories to generate the (a) all-trans, (b) 9-cis, and (c) 11-cis forms. Eleven out of all the trajectories calculated give the all-trans form. In four out of the 11 trajectories, the -C11=C12-bond rotates in the counterclockwise direction (dihedral angle decreases), which corresponds to the rotation in the Rhodopsin protein. The trajectory shown in Fig. 1(a) is one of these four. For all of these four trajectories, the -C9=C10-bond rotates clockwise (dihedral angle increases) up to ~150fs, whereas the -C11=C12-bond rotates anticlockwise. Frutos et al. calculated a QM/MM trajectory in Rhodopsin, and found a similar correlated change of the two dihedral angles. Weingart et al. also found the crankshaft motion in the five-double-bond model in vacuo without the  $\beta$ -ionone ring. The present result is consistent with the crankshaft motion.



**Fig. 1** The time evolution of dihedral angles of the backbone in retinal. Each trajectory is taken from trajectories that rotate the same direction as retinal in Rhodopsin does and that generates (a) the all-trans form (b) 9-cis form and (c) 11-cis products in the  $12\pi$  system. The vertical dash line shows the time when the transition occurs.

Since the negatively correlated rotation of the  $-C9=C10-$  and the  $-C11=C12-$  bonds is also found in the present calculations in vacuo, the clockwise rotation of the  $-C9=C10-$  bond is considered to be intrinsic in retinal isomerization of the 11-cis form to the all-trans form, which is in agreement with the Weingart's result.

The  $=C6-C7=$  bond, which correlates to the motion of  $\beta$ -ionone ring, also rotates in the clockwise direction to a small extent compared to the  $-C9=C10-$  dihedral angle. However, the  $=C6-C7=$  dihedral angle keeps increasing after the transition. This motion would be mainly related to conversion of photon energy to atomic movement in protein. On the ground state, the  $-C9=C10-$  dihedral angle goes back to  $180^\circ$ , which is in retard of the motion of the  $-C11=C12-$  dihedral angle to the trans form. The  $=C8-C9=$  dihedral angle gets smaller in synchronous way with the recovery of the  $-C9=C10-$  dihedral angle to  $180^\circ$ . Thus, this correlated motion of the  $=C8-C9=$  angle to the  $-C9=C10-$  is a hula-twist type, in which the adjoined double bond and the single bond rotate cooperatively. These motions are common to the four trajectories.

Seven trajectories are found to rotate to the direction opposite to retinal in Rhodopsin. In these trajectories, the  $-C11=C12-$  bond rotates clockwise and the  $-C9=C10-$  bond rotates counterclockwise. On the ground state after transition, the  $=C8-C9=$  dihedral angle increases in synchronous way with the reversion of the adjoined  $-C9=C10-$  bond angle to  $180^\circ$ . Thus the hula-twist is again observed here.

In the generation of 9-cis form the situation is simpler. The  $-C9=C10-$  and  $-C11=C12-$  bonds rotate in the opposite directions. The other bonds do not move significantly, as shown in Fig. 1(b). In the reverted 11-cis case (Fig. 1(c)) the rotations of  $C11=C12$  and  $C8=C9$  after the transition are just reversal to the 9-cis case.

Overall, the  $-C9=C10-$  bond rotates clockwise when the  $-C11=C12-$  bond does counterclockwise in any routes to the products. Note that the  $-C9=C10-$  rotation occurs even when the system goes back to the reactant, the 11-cis form. Since the rotation of the  $-C9=C10-$  bond activates the motion directed to the 9-cis form, the channel to the 9-cis form is open in addition to that to the all-trans form. In this sense, the two conical intersection, one between the 11-cis and all-trans forms and the other between the 11-cis and 9-cis form, are almost equally accessed in vacuo to make a transition to the ground state. In the Rhodopsin protein, on the other hand, the 9-cis form is not generated. This indicates that in Rhodopsin the route to 9-cis form is blocked by the surrounding protein and only the route to the all-trans form (and reverted 11-cis form) is left open.

Weingart did not report the 9-cis form generation in his five-double-bond models in vacuo and that the coupled rotation of  $-C11=C12-$  and  $-C9=C10-$  leading to the 9-cis form is aborted as soon as the molecule returns to the ground state[8]. In the present  $12\pi$  model, a quarter of trajectory generates the 9-cis form. The difference may be due to the initial condition of dynamics. He used the DFTB/CHarMM optimized geometry in the binding pocket of rhodopsin, where the  $-C11=C12-$  dihedral angle of  $-17.5^\circ$  and the other dihedral angles twisted the geometry from the

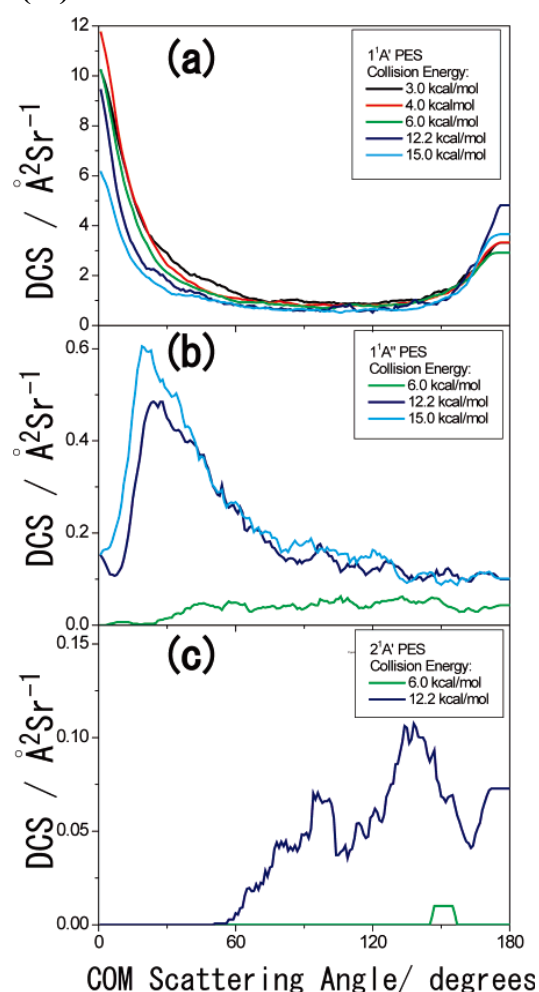
plane form significantly. This difference may be seen as an effect of the surrounding protein.

## (2) Dynamics calculation of $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(^2P)$

The dynamics of the  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(^2P)$  reaction are investigated by quasiclassical trajectory calculations on the three ab initio potential energy surfaces, the ground  $1^1A'$  and two excited ( $1^1A''$  and  $2^1A'$ ) states. The result was compared with a molecular imaging experiment. The scattering experiment was carried out at collision energies of 4.2, 4.5, and 6.4 kcal/mol.

The global PESs of the  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ , and  $2^1A'$  states were obtained in our previous study by ab initio calculation implemented with the CASSCF-MRCI method by the MOLPRO suite of programs. The MRCI calculation was executed on 4631 molecular geometries. The interpolant moving least-squares method combined with Shepard interpolation developed by Ishida and Schatz was applied to generate the fitted global PESs, which are employed for the present QCT dynamical Collision Energy Dependence of  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(^2P)$  calculations. The QCT calculations are carried out independently on the  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ , and  $2^1A'$  adiabatic PESs at  $E_{col}$ 's of 3.0, 4.0, 6.0, 12.2, and 15.0 kcal/mol. The range of  $E_{col}$ =3.0-6.0 kcal/mol is chosen for comparison with the experimental data, while the trajectories at higher  $E_{col}$  are also examined for further surveillance of the  $E_{col}$  dependence of the excited-state dynamics. The couplings between these PESs are not taken into account. Each trajectory is run with a specific  $E_{col}$  for the  $(V, j)=(0, 0)$  rovibrational state of HCl. All other variables specifying the initial conditions are chosen randomly by Monte Carlo sampling. The equation of motion was integrated by the fourth-order Runge-Kutta method on each adiabatic PES. The number of the trajectories was about 20 000 for each PES.

The results of the QCT calculations executed on the  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ , and  $2^1A'$  PESs are shown in Figures 2. The theoretical DCSs at various  $E_{col}$  are shown in Figure 2; the results on the  $1^1A'$  are shown in Figure 2a,  $1^1A''$  in 2b, and  $2^1A'$  PESs in 2c. Unsmooth curves of the DCS of the excited



**Figure 2.** The theoretical differential cross sections of the  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(^2P)$  reaction obtained by the QCT calculation executed independently on (a) the  $1^1A'$  ground-state PES, (b) the  $1^1A''$  excitedstate PES, and (c) the  $2^1A'$  excited-state PES.

states (Figure 2b and c) are due to the smaller number of resultant trajectories in the OH + Cl pathway than that of the ground state (Figure 2a). The overall feature of the QCT result on the  $1^1A'$  PES (Figure 2a) is in good agreement with the observed DCS. The theoretical DCS on the ground-state PES exhibits the polarized distribution peaked at  $\theta_{cm} = 0$  and  $180^\circ$  with a discernible preference in the forward direction. The intensity of the sideways components is considerably smaller than that of the forward and backward ones. A qualitatively good agreement in the DCS is seen between the present and previous QCT calculations at  $E_{col} = 12.2$  kcal/mol, despite the fact that independent ab initio data set of the  $1^1A'$  PES was employed. No marked  $E_{col}$  dependence is found in Figure 2a, except for the slight and nonmonotonic difference with respect to  $E_{col}$ . The variation of the calculated DCS within  $E_{col} = 3.0$ - $6.0$  kcal/mol is as small as the present experimental accuracy. Although the ground-state PES has been corroborated to have a deep double-well structure by ab initio calculations the fast dynamics without being trapped in the potential wells have been revealed resulting in the larger intensity in the forward direction. It is expected that the reaction mechanism is not significantly affected by the small difference of  $E_{col} = 3$ - $6$  kcal/mol because of the large exothermicity ( $\Delta H_0$ )  $-44.4$  kcal/mol) and the deep well structures (HOCl well depth: 101 kcal/mol) of the  $1^1A'$  PES with no barrier. It is noted that the small  $E_{col}$  dependence of the theoretical DCS, especially the ratio between the forward and backward peaks, differs from the monotonic change expected from the osculating complex model. However, the present QCT results illustrate that the ground-state PES solely causes only a small variation of the DCS within a few kcal/mol width of  $E_{col}$ .

For discrimination between the reactions on the ground- and excited-state PESs, it is valuable to inspect an individual feature of the DCS on each PES prior to consideration of the coupling between PESs. The theoretical DCS on the  $1^1A''$  PES (Figure 2b) shows a drastic change between  $E_{col} = 6.0$  and  $12.2$  kcal/mol, the small intensity without the forward components at  $E_{col} = 6.0$  kcal/mol and the increased intensity with a peak around  $\theta_{cm} = 20^\circ$  at  $E_{col} = 12.2$  kcal/mol. The characteristic peak of the DCS is not simply explained by the height of the saddle point (1.6 kcal/mol) on the  $1^1A''$  PES since it is bent. It seems that this bent saddle point does not play any significant role as a typical transition state in the dynamics. Another saddle point at  $E_{col} = 16.1$  kcal/mol on the  $1^1A''$  PES does not give any account either because it leads to the ClO + H pathway. At higher energies, the major reaction mechanism on the  $1^1A''$  PES is speculated to occur over a wider interaction region than that of the potential barrier itself. On the other hand, the QCT results of the  $2^1A'$  PES is consistent with a naïve expectation on the topographical basis of the PES; the saddle point associated with the collinear geometry at  $E_{col} = 6.5$  kcal/mol yields the DCS which is characterized by backward scattering, as shown in Figure 2c. The collinear saddle point is recognized to serve as an ordinary type of transition state. We found that the sum of the DCSs of the ground and the two excited states is almost the same as that of the ground state, indicating that contributions from the excited  $1^1A''$  and  $2^1A'$  states are negligible at the experimentally investigated energies.

The (total) reaction cross sections on each PES were calculated. The  $\sigma_{\text{reac}}$  in the units of  $\text{\AA}^2$  is obtained by summing over each theoretical DCS with a multiplying factor of  $2\pi\sin\theta_{\text{cm}}$ . The  $\sigma_{\text{reac}}$ 's of the  $1^1A'$ ,  $1^1A''$ , and  $2^1A'$  states are independently calculated at particular  $E_{\text{col}}$ 's, which correspond to the partial excitation functions for the specific PESs,  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; \text{state})$ . The  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; 1^1A'')$  and  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; 2^1A')$  at  $E_{\text{col}} = 3.0$  and  $4.0$  kcal/mol are omitted since they are negligibly small. These theoretical  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; \text{state})$  provide a quantitative basis for the small contribution of the  $1^1A''$  and  $2^1A'$  excited states. The  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; 1^1A')$  behaves in a decreasing manner, which is typical for an attractive PES without a barrier. The relatively large magnitude ( $>10 \text{\AA}^2$ ) is naturally due to the widely extended interaction region over the double wells of the  $1^1A'$  PES. The values of  $\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}; 1^1A')$  in the same  $E_{\text{col}}$  region are consistent with the previous dynamics calculations by other authors, although the individual ab initio PES data for the  $1^1A'$  PES were employed. The QCT results predict that the contribution of the excited states emerges in the  $E_{\text{col}} > 12$  kcal/mol region and becomes important probably at  $E_{\text{col}} > 20$  kcal/mol.

In summary, the QCT calculations were carried out separately on the ground-state ( $1^1A'$ ) and the two excited-state ( $1^1A''$ ,  $2^1A'$ ) ab initio PESs. The calculated partial reaction cross section of the  $1^1A'$  ground-state PES is much larger than those of the  $1^1A''$  and  $2^1A'$  states. This is because the excited-state pathways have reaction barriers and small cones of acceptance, while interactions in the ground-state pathway are attractive and provide a much larger cone of acceptance. The theoretical DCS of the ground-state  $1^1A'$  PES is in good agreement with the experimental DCS. The present experimental and theoretical results conclude the dominant role of the reaction pathway via the ground-state  $1^1A'$  PES at the collision energy below 6.5 kcal/mol.

## 2. Original papers

- (1) Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Gennady V. Mil'nikov, Ponmile Oloyede, Hiroki Nakamura, Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Gennady V. Mil'nikov, Ponmile Oloyede, Hiroki Nakamura,  
 "Collision Energy Dependence of the  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}(^2\text{P})$  Reaction Studied by Crossed Beam Scattering and Quasiclassical Trajectory Calculations on ab initio Potential Energy Surfaces",  
*J. Phys. Chem. A* 112(5), 818-825 (2008)
- (2) Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura,  
 Non-adiabatic ab initio dynamics of two models of Schiff base retinal  
*J. Phys. Chem. A*, 113(16), 4356–4366 (2009)

### 3. Presentation at academic conferences

- (1) 石田 俊正、Wilfredo C. Chung、南部 伸孝、中村 宏樹  
レチナールcis-trans異性化のab initioトラジェクトリ解析  
第24回化学反応討論会 1P25 札幌 2008/6/2
- (2) 南部 伸孝、石田 俊正、Alexey D. Kondorskiy、中村 宏樹  
水素分子吸蔵へ向けた分子設計  
第24回化学反応討論会 1P39 札幌 2008/6/2
- (3) W. C. Chung, Shinkoh Nanbu and T. Ishida  
Theoretical investigation of the  $1^1B_u$  lifetime of small all-trans polyenes  
第24回化学反応討論会 2P18 札幌 2008/6/3
- (4) Shinkoh NANBU, Hong ZHANG, Toshimasa ISHIDA, Sean C. Smith, Hiroki  
NAKAMURA  
A new proposal of hydrogen encapsulation with an aggressive use of non-adiabatic  
phenomena  
The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated  
Nanoscience (3P-CC01), Tokyo, June 6, 2008.
- (5) Toshimasa Ishida, Wilfredo C. Chung, Shinkoh Nanbu  
Ab initio non-adiabatic dynamics for a biomolecule  
The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated  
Nanoscience (3P-CC02), Tokyo, June 6, 2008.
- (6) Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu, and Toshimasa Ishida  
First Principle Calculation of the  $S_2-S_1(1^1B_u-2^1A_g)$  Conical Intersection of Small All-Trans  
Polyenes and its Implication to the  $1^1B_u$  Lifetime  
The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated  
Nanoscience (3P-CC03), Tokyo, June 6, 2008.
- (7) Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura  
“Dynamics of Isomerization of Cyclohexadiene to Hexatriene and Laser Control of the  
Dynamics”,  
The 2008 World Congress of the World Association of Theoretical and Computational  
Chemists (WATOC 2008) (PP248), Sydney, Australia, Sep. 15, 2008.
- (8) Wilfredo C. Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida, ,  
“The  $1^1B_u$  Lifetime of Short All-Trans Polyenes: A Theoretical Study”  
The 2008 World Congress of the World Association of Theoretical and Computational  
Chemists (WATOC 2008), (PP330), Sydney, Australia, Sep. 15, 2008.
- (9) Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida  
“Theoretical Measurement of the  $S_2$  Lifetime of Short All-Trans Polyenes”

The 4<sup>th</sup> conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (CMDS2008), Kyoto, Aug. 28, 2008

- (10) 石田 俊正、Wilfredo C. Chung、南部 伸孝、中村 宏樹  
レチナール光異性化の非断熱遷移トラジェクトリの解析  
分子科学討論会2008(3P069) 福岡 2008/9/26
- (11) Wilfredo C. Chung、南部 伸孝、石田 俊正  
“The  $1^1B_u$  Lifetime of Short All-Trans Polyenes: A Theoretical Study”  
分子科学討論会2008(3P070) 福岡 2008/9/26
- (12) 石田俊正・Wilfredo C. Chung・南部伸孝・中村宏樹  
生体分子光異性化の非断熱遷移トラジェクトリの解析  
文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト  
次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第3回公開シンポジウム 岡崎 2009/3/5

#### 4. Others

- (1) 石田俊正、南部伸孝、中村宏樹、  
生体分子の非断熱遷移トラジェクトリの解析  
第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都(P01) 2008/12/2
- (2) Wilfredo C. Chung, Toshimasa Ishida and Shinkoh Nanbu,  
Nonradiative relaxation processes of the  $1B_u$  state of short all-trans polyenes: a theoretical perspective  
第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都(P05) 2008/12/2
- (3) 石田俊正  
「レチナールの光異性化に関するab initio動力学」  
先駆的科学計算に関するフォーラム2009 分子科学計算「研究報告及び紹介と新システムの紹介」 福岡 2009/3/9
- (4) 石田俊正・南部伸孝・中村宏樹  
非断熱遷移トラジェクトリプログラムの開発と生体分子への応用  
次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェア説明会 東京 2009/3/11



理論研究部門 専任教員

准教授 佐藤 徹

## 1. 今年度の研究の要約

今年度は光触媒である  $V_2O_5/SiO_2$  における振電相互作用に関する理論的研究を行った。

**【始めに】** 高分散シリカ担持バナジウム酸化物  $V_2O_5/SiO_2$  は光触媒活性をもち[1]、軽アルカンや軽アルケンを部分酸化する[2]。活性種は孤立した 4 面体型  $C_{3v}$  対称のバナジウム酸化物であり、励起 3 重項状態において末端酸素  $O_t$  が活性中心になる[3]。この光励起はシリカと結合した基底酸素  $O_b$  由来の HOMO から、バナジウムの  $d$  軌道由来の LUMO への 1 電子遷移に帰属されている[4]。しかし、HOMO の末端酸素には軌道係数がないため、末端酸素  $O_t$  が活性中心となることを説明できない。一方、バナジウム酸化物の LUMO は対称性のため 2 重に縮退しており、3 重項状態において Jahn-Teller 効果の発現が考えられ、光触媒機構との関連に興味をもたれる。この光励起はシリカと結合した基底酸素  $O_b$  由来の HOMO から、バナジウムの  $d$  軌道由来の LUMO への 1 電子遷移に帰属されている[4]。しかし、HOMO の末端酸素には軌道係数がないため、末端酸素  $O_t$  が活性中心となることを説明できない。一方、バナジウム酸化物の LUMO は対称性のため 2 重に縮退しており、3 重項状態において Jahn-Teller 効果の発現が考えられ、光触媒機構との関連に興味をもたれる。

**【検討内容】** 計算に用いた分子は、Si を H に置き換えた  $H_3VO_4$  である。この分子の構造最適化と振動解析には B3LYP (V: LanL2DZ、O,Si,H: 6-31G(d)) を用い、電子状態は拡張 Huckel 法を用いて得た。以上の計算には Gaussian03 と YAeHMOP を用いた。

リン光スペクトルの計算は、励起状態における Jahn-Teller 効果を静的であるとし、Franck-Condon 近似に基づいて行った。複数のモードを考慮する場合、Franck-Condon 因子は考慮する各モードについての Franck-Condon 因子の積である。スペクトルの形状はガウス型関数を用いて表した。

**【結果と考察】**  $H_3VO_4$  の基底 1 重項状態と 3 重項状態の最適化構造はそれぞれ  $C_{3v}$ 、 $C_s$  対称であり、3 重項状態で Jahn-Teller 変形が発現する。HOMO は変形前には末端酸素に軌道係数を持たないが、Jahn-Teller 変形後には軌道係数を持つ。実際、Jahn-Teller 変形に寄与する  $e(2)$  モードによる構造変形により、HOMO は NHOMO と混合し、末端酸素に軌道係数を持つ (Fig.1)。

触媒活性の発現機構をより詳細に調べるために vibronic model Hamiltonian を用いて、拡張 Huckel 計算の結果から軌道振電相互作用定数を得た。Jahn-Teller 変形により LUMO は安定化し、HOMO は不安定化するが、LUMO の安定化は HOMO の不安定化より大きく、LUMO 間の振電相互作用  $V_1$  により系は大きく安定化する。HOMO-NHOMO 間の振電相互作用  $V_2$  により、HOMO ( $a_2$ ) は  $O_t$  に軌道係数を持つ NHOMO ( $\epsilon$ ) と混合し、末端酸素に軌道係数を持ち活性中心になることがわかった (Fig.1)。

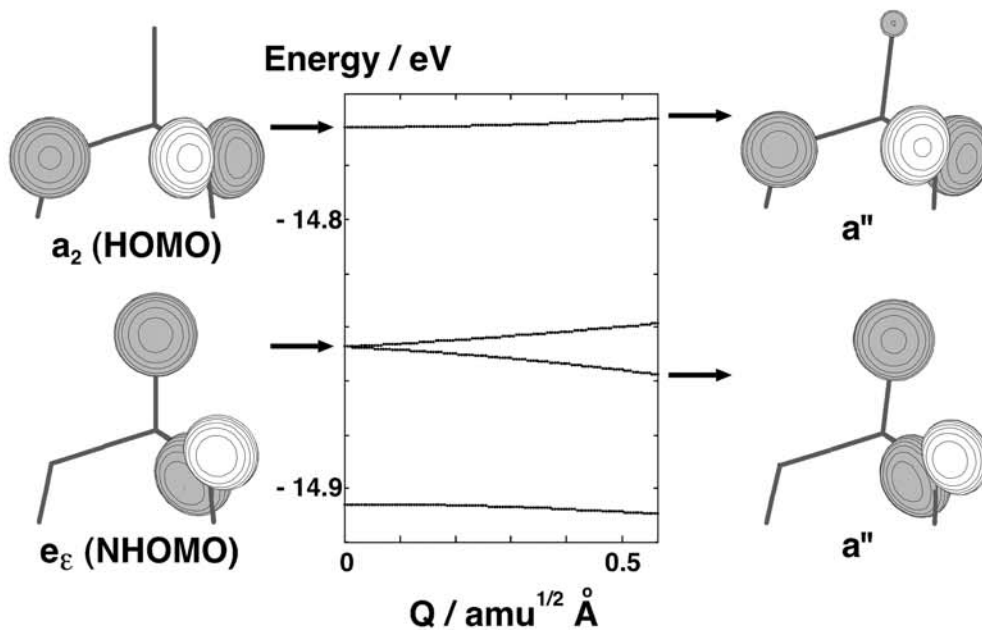


図 1. HOMO と NHOMO の混合

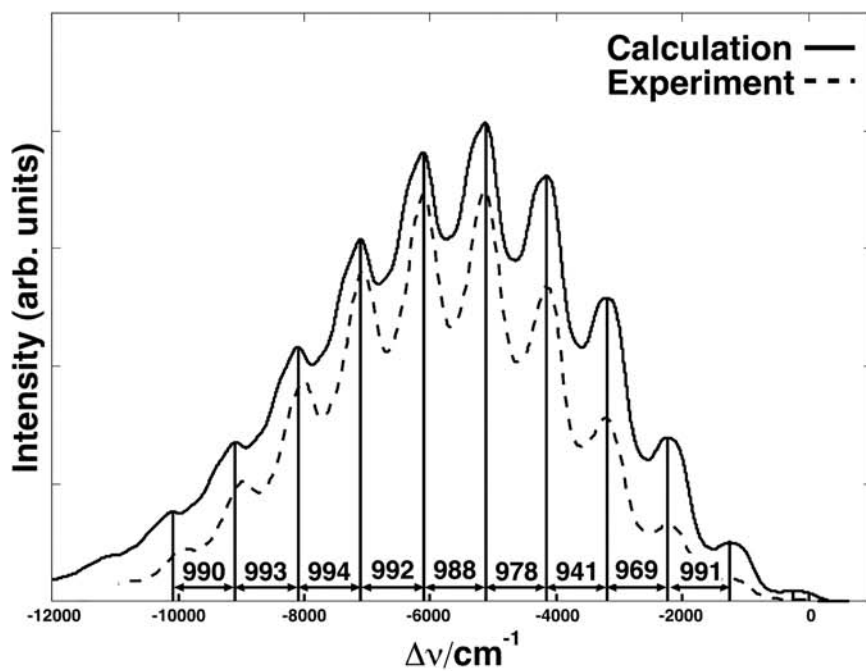


図 2. リン光スペクトル。(計算:実線、実験[5]:破線)

## 【文献】

- [1] A. M. Gritscov, V. A. Shvets, and V. B. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.* 35, 511 (1975).
- [2] S. Yoshida, Y. Magatani, S. Noda, and T. Funabiki, *Chem. Commun.*, 601 (1981).
- [3] S. Yoshida, T. Tanaka, M. Okada, and T. Funabiki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80, 119

(1984).

[4] K. Tran et al., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2618 (1995).

[5] M. F. Hazenkamp and G. Blasse, *J. Phys. Chem.* **96**, 3442 (1992).

## 2. 論文

(1) "Electron-vibration interactions in carrier-transport material: Vibronic coupling density analysis in TPD",

Tohru Sato, Katsuyuki Shizu, Takako Kuga, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 152-156 (2008).

## 3. 学会発表

(1) 佐藤徹、志津功将、久我香子、田中一義、梶弘典

ホール輸送材料における振電相互作用と材料設計

日本コンピュータ化学会 2008 春季年会

2008 年 5 月 22 日-23 日

東京工業大学大岡山キャンパス 東京

(2) 岩原直也、徳永健、佐藤徹、田中庸裕、田中一義

高分散シリカ担持バナジウム酸化物における光触媒活性とリン光スペクトル

日本コンピュータ化学会 2008 春季年会

2008 年 5 月 22 日-23 日

東京工業大学大岡山キャンパス 東京

(3) 志津功将、佐藤徹、田中一義

オリゴチオフェンのカチオン状態における構造変形と振電相互作用

日本コンピュータ化学会 2008 春季年会

2008 年 5 月 22 日-23 日

東京工業大学大岡山キャンパス 東京

(4) 志津功将、佐藤徹、久我香子、田中一義、梶弘典

芳香族アミンにおける振電相互作用とホール輸送特性

有機EL討論会第6回例会

2008 年 6 月 13 日-14 日

日本科学未来館 東京

(5) Tohru Sato, Naoya Iwahara, Ken Tokunaga, Kazuyoshi Tanaka, and Tsunehiro Tanaka, "Active Center Induced by Vibronic Interactions in  $V_2O_5/SiO_2$ "

ICC14 Pre-Symposium

International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis  
as the celebration of the 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan,  
July 8-12, 2008

Kyoto University, Kyoto

(6) Tohru Sato

Analytical solutions of the  $E \otimes e$  dynamic Jahn-Teller problem and its applications  
The International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems"

4-6 Aug, 2008

IMS, Okazaki

(7) Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka,

"Carrier Transport through Single  $E \otimes e$  Jahn-Teller Molecules",

" XIX International Symposium on the Jahn-Teller Effect:

Vibronic Interactions and Orbital Physics in Molecules and in the Condensed Phase" ,

25-29 August, 2008

Heidelberg University, Heidelberg

(8) 志津功将、佐藤徹、田中一義

"単分子電気伝導における分子内振電相互作用",

第2回分子科学討論会

2008年9月24日-27日

福岡国際会議場、福岡

(9) 佐藤徹、徳永健、志津功将、田中一義

振電相互作用密度とその応用

日本コンピュータ化学会 2008 秋季年会

2008年9月27日-28日

高知大学 高知

(10) 佐藤徹、志津功将、岩原直也、田中一義、梶弘典

Alq3 における振電相互作用と Jahn-Teller 効果

有機EL討論会第7回例会

2008年11月20日-21日

金沢市文化ホール、金沢

(11) 佐藤徹、志津功将、上垣内啓介、久我香子、田中一義、梶弘典

有機EL素子のキャリア輸送材料における振電相互作用

第 56 回応用物理学関係連合講演会

2009 年 3 月 30-4 月 2 日

筑波大学筑波キャンパス、つくば

## その他

(1) 岩原直也、志津功将、田中一義

Alq<sub>3</sub>における振電相互作用

第6回福井センターシンポジウム

2008年12月2日

京都大学福井謙一記念研究センター，京都

## 2. リサーチリーダー

### Keiji MOROKUMA

Research Leader, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

#### 1. Summary of the research of the year

##### Multi-level Simulation of Complex Molecular Systems

The goals of the research of this group are 1. to develop further the hybrid theoretical methods (such as ONIOM) already proposed by us, 2. to demonstrate that such hybrid methods can be used for simulations of structures, reactions and dynamics and 3. to solve some of the important problems in each field. Our research is supported in part by the Institute and in large fraction by a 5-year grant in the area of High Performance Computing for Multi-Scale and Multi-Physics Phenomena from CREST (Core Research for Evolutional Science and Technology) program of JST (Japan Science and Technology Agency) until March 2012. With seven to ten postdoctoral fellows (both Fukui fellows and JST fellows) in the group, as well as with strong collaboration with my group at Emory University, we have a strong team of theoretical/computational chemists working together toward a common goal. Since detailed description on individual projects can be found in the reports of postdoctoral fellows, here I just summarize the areas of studies and titles of individual projects.

#### I. Simulation of Nanomaterials

In the area of **simulation of nanomaterials**, we continued our research efforts on quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) computations of carbon nanostructure formation based on density functional tight binding (DFTB). Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been one of representative nanotechnology materials and their various potential applications. Although SWNTs are known to be efficiently synthesized using metal catalyst, its growth mechanism is still not well understood. In order to understand interplay among feedstock carbon, nanotube, and metal, we have implemented growth simulations of metal-catalyzed SWNT using DFTB MD simulations. In 2007 we succeeded for the first time to simulate continued growth SWNT on Fe cluster in our simulation studies. This year we have successfully simulated SWNT growth from scratch (without seed SWNT) under a variety of conditions and our understanding of the growth process has given insight to its mechanism which has not been seen previously from either experimental or theoretical studies,

##### **A. Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of nucleation and growth of a single-walled carbon nanotube on a metal cluster**

**a. Temperature dependence of SWNT growth process on an iron cluster** (See Dr. Ohta's report for details)

**b. SWNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster** (See Dr. Ohta's report for details)

**c. SWNT growth by directly supplying carbon atoms to carbon cap fragment** (See Dr. Ohta's report for details)

**d. Theoretical investigation of SWNT growth and healing mechanisms on transition metal nanoparticles** (See Dr. Page's report for details)

**e. Theoretical investigation of the origins of  $(n,m)$ -dependent SWNT growth rates and mechanisms** (See Dr. Page's report for details)

**B. Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of fullerene and polycyclic aromatic hydrocarbons in benzene combustion**

**f. Fullerene self-assembly during benzene combustions: DFTB MD simulations** (See research activities of Dr. Saha)

**g. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during benzene combustions: DFTB MD simulations** (See research activities of Dr. Saha)

**C. Theoretical studies of structure and reactions of nanostructures**

**h. Theoretical studies polymerization of  $C_{60}O$  inside SWNT** (See research activities of Dr. Grimes)

**i. Theoretical study of atomic and electronic structure of complex silicon and carbon based nanostructures** (See research activities of Dr. Avramov)

## II. Simulation of Biomolecular Systems

In the area of **multi-level simulation of biomolecular systems**, in recent years we have been studying structures and reactions of metalloenzyme systems mainly using the active site models, models in which the reaction center metal atoms, the first-shell ligands to the metal centers, the substrate and some times a few water molecules and next-shell ligands are explicitly included in the QM calculations, but all the other effects of protein are neglected. In the last few years we have started to consider the environmental effects of protein explicitly employing the ONIOM QM/MM scheme. We have been mainly optimizing the structures of intermediates and transition states of enzymatic reactions using very efficient micro-optimization scheme. In some cases we are also including the statistical or entropic effects of protein by performing QM/MM molecular dynamics, In a few examples we have found that the protein effects completely changed the mechanism of reaction, compared to the active-site models. In such a case, the involvement of protein environment not included in the active-site model is essential for the reaction.

**A. Mechanisms of enzymatic reactions explicitly including the effects of protein.**

**a. Protein effects on transition states in QM:MM models for isopenicillin N synthase** (See research activities of Dr. Lundberg)

**b. Free energy correction for the reaction diagram of isopenicillin N synthase** (See research activities of Dr. Kawatsu and Dr. Lundberg).

**c. Protein effects on the reaction mechanism of tryptophan 2,3-dioxygenase (TDO) and indoleamine 2,3-dioxygenase (IDO)** (See research activities of Dr. L. W. Chung)

**d. Protein effects in the radical reaction mechanism in  $B_{12}$ -dependent methylmalonyl-CoA mutase** (See research activities of Dr. Li)

**e. Homocysteine activation by methyltransferase enzymes** (See research activities of Dr. Abdel-Azeim)

**B. Development and improvement of ONIOM methodology for complex biomolecular systems**

**f. Improved description of polarization in large systems with QM:QM' and three-layer QM:QM':MM** (See research activities of Dr. Lundberg)

**g. Solvent effects in multi-scale models using the ONIOM-PCM scheme** (See research activities of Dr. Lundberg)

**h. Feasibility of ONIOM(QM:QM) and ONIOM(QM:QM:MM) for photobiology** (See research activities of Dr. L. W. Chung)

### C. Mechanism of photochemical and photophysical processes of biological systems

**i. Active species and reaction mechanism of reversibly photoswitchable fluorescent protein: Dronpa** (See research activities of Dr. Li)

**j. Mechanism of irreversible photoconversion of fluorescent protein: Kaede** (See research activities of Dr. Li)

## 2. Original papers

1. S. M. Larkin, T. Vreven, M. J. Bearpark, and K. Morokuma, The Application of the ONIOM Hybrid Method to the Cycloaddition Reactions of Bromo Substituted 2(H)-Pyran-2-ones, *Can. J. Chem.* 87, 872-879 (2009).
2. J. Jakowski and K. Morokuma, Liouville-von Neumann Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys.* 130, 224106/1-12 (2009)
3. I. S. K. Kerkinis, Z. Wang, P. Zhang, and K. Morokuma, Structures and energies of low-lying doublet excited states of N<sub>3</sub> from accurate configuration interaction calculations, *Mol. Phys.* 107, 1017-1025 (2009).
4. A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma, D. G. Musaev, Dioxygen and Water Activation Processes on Multi-Ru-Substituted Polyoxometalates: Comparison with the "Blue-Dimer" Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6844-6854 (2009).
5. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, 79, 195415/1-7 (2009).
6. A. Ito, Y. Wang, S. Irle, K. Morokuma and H. Nakamura, Molecular dynamics simulation of hydrogen atom sputtering on the surface of graphite with defect and edge, *J. Nucl. Mater.* 390-391, 183-187 (2009).
7. D. Quiñonero, D. G. Musaev, K. Morokuma, Computational Insights to the Mechanism of Alkene Epoxidation by Manganese-Based Catalysts in the Presence of Bicarbonate, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 903, 115-122 (2009).
8. G. Zheng, M. Lundberg, T. Vreven, M. J. Frisch, K. Morokuma, Implementation and benchmark tests of the DFTB method and its application in the ONIOM method, *Int. J. Quant. Chem.* 109, 1841-1854 (2009).
9. X. Li, L. W. Chung, P. Paneth and K. Morokuma, DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on the Co-C Bond Cleavage and the Hydrogen Transfer in B<sub>12</sub>-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. A Stepwise or Concerted Mechanism? *J. Am. Chem. Soc.* 131, 5115-5125 (2009).
10. P. Zhang, S. Maeda, K. Morokuma and B. J. Braams, Photochemical reactions of the low-lying excited states of formaldehyde: T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> intersystem crossings, characteristics of the S<sub>1</sub> and T<sub>1</sub> potential energy surfaces, and a global T<sub>1</sub> potential energy surface, *J. Chem. Phys.* 130, 114304/1-10 (2009).
11. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Density-functional tight-binding molecular dynamics



- simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster, *Carbon*, 47, 1270-1275 (2009).
12. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Automated Global Mapping of Minimal Energy Points on Seams of Crossing by the Anharmonic Downward Distortion Following Method: A Case Study on H<sub>2</sub>CO, *J. Phys. Chem. A*, 113, 1704-1710 (2009).
  13. A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma and D. G. Musaev, On the Mechanism of the Divanadium-substituted Polyoxotungstate [ $\gamma$ -1,2-H<sub>2</sub>SiV<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup> Catalyzed Olefin Epoxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A Computational Study. *Inorg. Chem.* 48, 1871-1878 (2009).
  14. Z. Wang, I. S. K. Kerkin, P. Zhang, and K. Morokuma, Analytical potential energy surfaces for N<sub>3</sub> low-lying doublet states, *J. Chem. Phys.* 130, 044313/1-18 (2009)
  15. M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, Transition States in the Protein Environment in Isopenicillin N Biosynthesis from ONIOM QM:MM Modeling, *J. Chem. Theo. Comp.* 15, 222-234 (2009).
  16. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Temperature dependence of SWNT growth process on an iron cluster: density functional tight-binding molecular dynamics, *J. Phys. Chem. C*, 113, 159-169, (2009).
  17. A. Altun, S. Yokoyama, K. Morokuma, Mechanism of Spectral Tuning Going from Retinal in Vacuo to Bovine Rhodopsin and its Mutants: Multireference Ab Initio Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Studies, *J. Phys. Chem. B* 112, 16883-16890 (2008).
  18. B. C. Shepler, E. Epifanovsky, P. Zhang, J. M. Bowman, A. I. Krylov, and K. Morokuma, Photodissociation Dynamics of Formaldehyde Initiated at the T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> Minimum Energy Crossing Configuration, *J. Phys. Chem. A* 112, 13267-13270 (2008).
  19. I. S. K. Kerkin, Z. Wang, P. Zhang, and K. Morokuma, Photodissociation of ClN<sub>3</sub> at 157 nm: Theory suggests a pathway leading to cyclic-N<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* 129, 171101/1-5 (2008).
  20. R. Cao, J. W. Han, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, K. I. Hardcastle, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, M. L. Kirk, D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii and C. L. Hill, Late transition metal-oxo compounds and open-framework materials that catalyze aerobic oxidations, *Adv. Inorg. Chem.*, 245-272 (2008).
  21. L. W. Chung, S. Hayashi, M. Lundberg, T. Nakatsu, H. Kato and K. Morokuma, Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12880-12881 (2008).
  22. L. W. Chung, X. Li, H. Sugimoto, Y. Shiro, and K. Morokuma, A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO), *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12299-12309 (2008).
  23. Z. Wang, S. Irle, G. Zheng, and K. Morokuma, Analysis of the Relationship between Reaction Energies of Electrophilic SWNT Additions and Sidewall Curvature: Chiral Nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 112, 12697-12705 (2008).
  24. D. Kazachkin, Y. Nishimura, S. Irle, K. Morokuma, R. Vidic and E. Borguet, Interaction of acetone with single wall carbon nanotubes at cryogenic temperatures: A combined temperature programmed desorption and theoretical study, *Langmuir*, 24, 7848-7856 (2008).
  25. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, *ACS nano* 2, 1437-1444 (2008).

26. J. Moc, D. G. Musaev and K. Morokuma, Zeolite-supported palladium tetramer and its reactivity towards H<sub>2</sub> molecules: computational studies. *J. Phys. Chem. A* 112, 5973-5983 (2008).
27. A. Altun, S. Yokoyama, K. Morokuma, Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Studies Exploring Spectral Tuning Mechanisms in Rhodopsins and Other Photoactive Proteins, *Photochem. Photobio.*, 84, 845-854 (2008).
28. A. Altun, S. Yokoyama, and K. Morokuma, Spectral Tuning in Visual Pigments: An ONIOM(QM:MM) Study on Bovine Rhodopsin and its Mutants, *J. Phys. Chem. B*, 112, 6814-6827 (2008).

### 3. Review articles

1. M. Lundberg and K. Morokuma, Determining Transition States in Bioinorganic Reactions, in “Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry”, ed. E. I. Solomon, R. B. King and R. A. Scott, Wiley, Chichester, UK, 2009, pp. xx-xx.
2. M. Lundberg and K. Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions. in “Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications”, ed. T.-S. Lee and D. M. York, Springer Verlag, pp. 21-78, 2009.
3. K. Morokuma, Theoretical studies of structure, function and reactivity of molecules --- A personal account, *Proc. Jpn. Acad. B*, 85, 167-182 (2009).
4. S. Irle, Y. Okamoto, G. Zheng and K. Morokuma, NCC-DFTB Molecular Dynamics Study of Fe/Co/Ni Catalyst Particle Melting and Carbide Formation During SWCNT Nucleation, in "DFT calculations on fullerenes and carbon nanotubes", ed. V.A. Basiuk and S. Irle, Research Signpost, 413-434 (2009).
5. R. Cao, J. W. Han, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, K. I. Hardcastle, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, M. L. Kirk, D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii and C. L. Hill, Late transition metal-oxo compounds and open-framework materials that catalyze aerobic oxidations, *Adv. Inorg. Chem.*, 245-272 (2008).

### 4. Books

None

### 5. Presentation at academic conferences

諸熊奎治 “炭素ナノ構造の生成と反応の理論的研究”、第6回ナノ学会(九大医学部)、2008.5.9

Keiji Morokuma, “Effects of protein environment on the reaction mechanism of metalloenzymes: ONIOM QM:MM studies”, International Conference on Theoretical Biochemistry - Methods and Applications. Stockholm, Sweden, May 14-16, 2008

Keiji Morokuma, “Effects of protein environment on the reaction mechanism of metalloenzymes: ONIOM QM:MM studies”, NATO Workshop on “From Simplicity to Complexity in Chemistry and Beyond: Interplay Theory and Experiment”, Baku, Azerbaijan, May 26-28, 2008

Keiji Morokuma, “Theoretical Studies of Chemical Reactions – From Gas Phase Reactions to Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions”, 2nd International Conference on Theoretical Chemistry, Algiers, Algeria, May 30-June 1, 2008.

Keiji Morokuma, “Growth Process of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Cluster: Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation”, 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, Tokyo, June 3-7, 2008.

Keiji Morokuma, “Growth Process of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Cluster: Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation”, 6th Congress of International Society of Theoretical Chemical Physics, Vancouver, Canada, July 20-23, 2008

Keiji Morokuma, Marcus Lundberg, Lung Wa Chung, Xin, Li, Tsutomu Kawatsu, “Effects of Protein Environments on the Mechanism of Metalloenzymatic Reactions”, Invited talk at National Meeting of American Chemical Society, Philadelphia, August 17-21, 2008

Keiji Morokuma, “Growth Process of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Cluster: Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation”, 8th Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists. Sydney, Australia, September 14-18, 2008

Keiji Morokuma, “Chemical reactions of complex molecular systems – growth of carbon nanostructures and metalloenzymatic reactions”, International Conference on frontiers in Computational Sciences, Nagoya, November 23, 2008.

諸熊奎治、化学反応の理解と設計への挑戦、分子科学研究所スーパーコンピュータワークショップ”電子状態理論の新展開と超並列計算への挑戦”, 2009.1.19

## 6. Presentation at Institutional/Departmental Seminars

Keiji Morokuma, “Theoretical Studies of Chemical Reactions – From Gas Phase Reactions to Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions”, Helenic Research Foundation, Athens, Greece, May 23, 2008

諸熊奎治、“分子構造・機能・反応の理論研究の魅力”、東京工業大学工学部、2008. 6. 25

諸熊奎治、“分子の構造・機能・反応設計の魅力—理論化学・計算化学研究の50年間”、諸熊奎治恩賜賞日本学士院賞受賞記念講演会、福井謙一記念研究センター、2008. 6. 28

Keiji Morokuma, “Theoretical Studies of Chemical Reactions – Nano Structure Growth, Catalysts and Enzymatic Reactions”, Institut Català d'Investigació Química, Tarragona, Spain, July 3, 2008

諸熊奎治、“分子構造・機能・反応の理論研究の魅力”、長岡技術科学大学、2008.9.22

諸熊奎治、“分子構造・機能・反応の理論研究の魅力”、CAMM 研究会、東京、2008.10.21

諸熊奎治、“複雑分子系お」複合分子理論による」シミュレーション”、京都大学化学研究所、2008.12.9

## 3. 博士研究員

**Marcus LUNDBERG**

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(To 21 Nov. 2008)

**1. Summary of the research of the year – Application of Multi-scale Methods to Enzyme Catalysis**

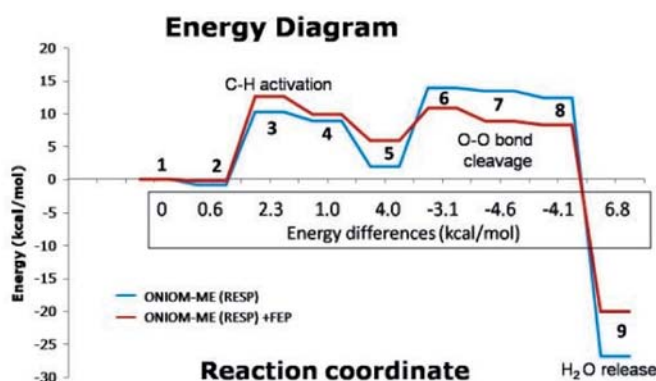
Modeling of enzyme catalysis gives an inside view of nature's most fascinating machines and can be used to develop new catalysts through bio-engineering or biomimetic approaches. The target of my research is to evaluate computational methods, based on the ONIOM scheme, that include all major catalytic effects and can be applied to complex biological reactions, e.g. those involving transition metal centers. During the year we have applied a variety of ONIOM multi-scale approaches to improve the description of enzymatic reactions:

1. Protein effects on transition states in QM:MM models
2. Free-energy calculations for a transition metal enzyme reaction using QM:[MM-FEP]
3. Improved description of polarization in large systems with QM:QM' and three-layer QM:QM':MM
4. Solvent effects in multi-scale models using the ONIOM-PCM scheme

**Protein effects on transition states in QM:MM models.** To highlight the role of the protein in metal enzyme catalysis, we have optimized ONIOM QM:MM transition states and intermediates for the full reaction of the non-heme iron enzyme isopenicillin N synthase (IPNS). This enzyme catalyzes a key step in the synthesis of the important  $\beta$ -lactam antibiotics (e.g., penicillins), and is used in large-scale production of antibiotics. The main catalytic effect comes from the metal center, while the protein controls the reactivity to achieve high product specificity. As an example, hydrophobic residues align a substrate radical in a favorable conformation for ring closure, which leads to high stereospecificity. Explicit protein effects on transition states are typically 1–6 kcal/mol, and can be understood by considering whether the transition state involves large movements of the substrate or whether it involves electron transfer.

**Free-energy calculations for enzyme reactions using QM:[MM-FEP].** We have developed an efficient scheme to include the dynamical effect of the protein, as a complement to the static effect obtained from standard ONIOM QM:MM calculations. Reaction free energies for isopenicillin N synthase have been calculated using a classical free-energy method QM:[MM-FEP] where the QM system is represented by “frozen cores” with geometries and charges obtained from QM:MM optimizations. The dynamical effects are important for C-H bond activation and heterolytic O-O bond cleavage because these two reactions include charge transfer, which leads to large changes in the overall electronic structure. The two major origins of the dynamical contribution is a change in

average protein geometry compared to the optimized structure, and a statistical effect where certain favorable configurations dominate the contributions to the free energy.



**Figure 1.** Free-energy diagram for the formation of an Fe(IV)-oxo intermediate after dioxygen binding. The results of the FEP approach are compared to results from a static ONIOM-ME approach.

**Improved description of polarization in large systems with QM:QM' and three-layer QM:QM':MM.** Electrostatic interactions are commonly invoked to explain catalytic activity, but are arguably the most difficult to describe in multi-scale calculations. We propose the use of ONIOM QM:QM' models that naturally includes charge transfer and mutual polarization at the QM' level. To outline the applicability of this scheme we have performed case studies of non-heme iron systems, and the enzymatic reactions of Zn- $\beta$ -lactamase and trypsin, with density-functional tight-binding (DFTB) as the low-level QM' method in two-layer B3LYP:DFTB models. The ability to optimize transition states with the QM:QM' scheme makes it an excellent tool for exploration of geometries. We also illustrate the use of a three-layer B3LYP/6-31G(d):DFTB:Amber96 model for complete protein systems. The ONIOM extension improves the relative energies compared to a stand-alone DFT calculation, but high accuracy (deviation below 1 kcal/mol) is not achieved even with relatively large QM models. The analysis shows that polarization effects are fairly well described using DFTB, but that the scheme fails when QM and QM' methods do not describe the same electronic state throughout the reaction.

**Solvent effects on multi-scale models using the ONIOM-PCM scheme.** The use of polarized continuum models (PCM) makes it possible to describe solvent effects without explicit consideration of all solvent degrees of freedom. We have evaluated four different schemes for coupling of PCM to ONIOM multi-scale models for reactions with large solvent effects. We show that the errors in the PCM treatment that comes from the use of ONIOM-derived electron densities are almost always smaller than the error in the original ONIOM approximation. The ONIOM-PCM method is therefore accurate enough to be applied to most ONIOM systems.

## 2. Original papers

- 1) L.W. Chung, S. Hayashi, M. Lundberg, T. Nakatsu, H. Kato, K. Morokuma, Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection, *J. Am. Chem. Soc.* 130, **2008**, 12880-12881.
- 2) M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma, Transition States in a Protein Environment - ONIOM QM:MM Modeling of Isopenicillin N Synthesis, *J. Chem. Theory Comp.* 5, **2009**, 220-234.
- 3) G. Zheng, M. Lundberg, J. Jakowski, T. Vreven, M.J. Frisch, K. Morokuma, Implementation and benchmark tests of the DFTB method and its application in the ONIOM method, *Int. J. Quant. Chem.* 109, **2009**, 1841-1854.

## 3. Book chapters

- 1) M. Lundberg and K. Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions, In *Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications*, Eds. T.-S. Lee and D. M. York, Springer Verlag, 2009, ISBN: 978-1-4020-9955-7.
- 2) M. Lundberg and K. Morokuma, Determining Transition States in Bioinorganic Reactions, In *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Eds. E.I. Solomon, R.B. King, and R.A. Scott, Wiley Interscience, In Press.

## 4. Presentations at academic conferences

- 1) M. Lundberg, T. Kawatsu, and K. Morokuma, Combining Two and Three-layer ONIOM with Free-Energy Calculations for Non-heme Iron Enzymes (Poster), International Symposium "Theoretical Biochemistry – Methods and Applications", Stockholm, Sweden, May 14–17, 2008.
- 2) M. Lundberg, Y. Sasakura, G. Zheng, and K. Morokuma, Improved Description of Polarization in Large Systems with Three-layer ONIOM(QM:QM:MM) (Oral Presentation), 11th Theoretical Chemistry Symposium, Yokohama, Japan, May 22-24, 2008.
- 3) M. Lundberg, G. Zheng, Y. Sasakura, and K. Morokuma, Using DFTB to Improve QM/MM Models of Enzymes – Three-layer ONIOM(DFT:DFTB:MM) (Oral), Computational Methods for Large Systems, Manly, Australia, Sep. 12, 2008.
- 4) M. Lundberg, G. Zheng, Y. Sasakura, and K. Morokuma, Improved Description of Polarization in Large Systems with Three-layer ONIOM(QM:QM:MM) (Poster prize), WATOC 2008, Sydney, Australia, Sep. 14–19, 2008.

## Lung Wa CHUNG

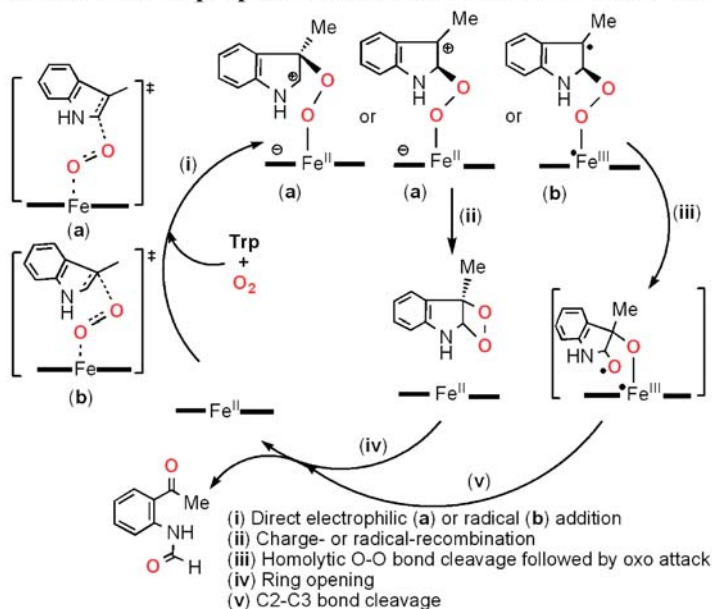
FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

### 1. Summary of the research of the year

#### I. Reaction Mechanisms of Metalloenzymes

**A. Bacterial Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO):** TDO and IDO are unique heme-containing dioxygenases, and catalyze oxidative cleavage of L-tryptophan. However, the reaction mechanism in IDO and TDO is unclear, even though they were discovered by Kotake and Hayaishi, respectively, more than forty years ago. Recently, crystal structures of IDO and TDO have been available. Accordingly, two reaction mechanisms have been proposed. Our DFT calculations override the two proposed mechanistic pathways (concerted oxygen-ene followed by Criegee-type rearrangement pathways). Instead, we discovered new dioxygen activation pathways (direct electrophilic and radical addition of the electron-rich indole to two mild oxidants, Fe(II)-dioxygen and Fe(III)-superoxide complexes, respectively) in these two unique heme systems (Scheme 1). It is followed by the dioxetane formation or homolytic O-O cleavage pathway. In 2009, N-methyl-Trp was found to be a substrate for IDO and mutants of TDO, which is in agreement with our proposed direct electrophilic and radical addition mechanisms (path (i) in Scheme 1).

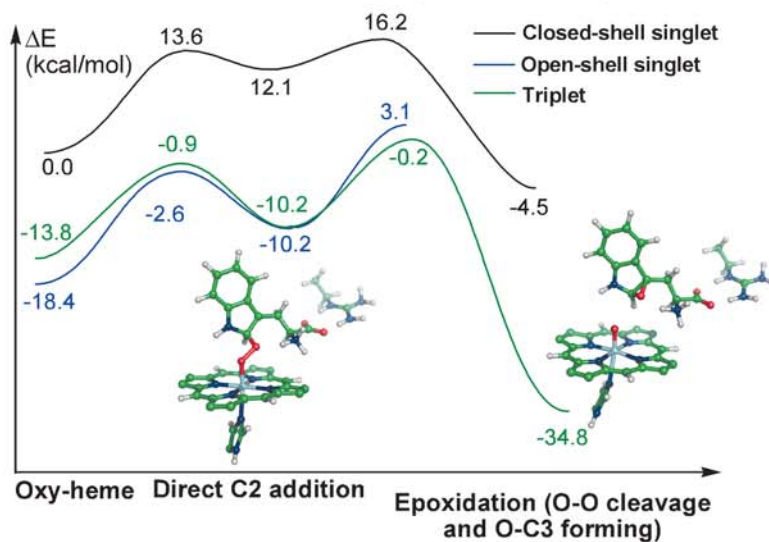
**Scheme 1. Our proposed mechanism based on the active-site model calculations**



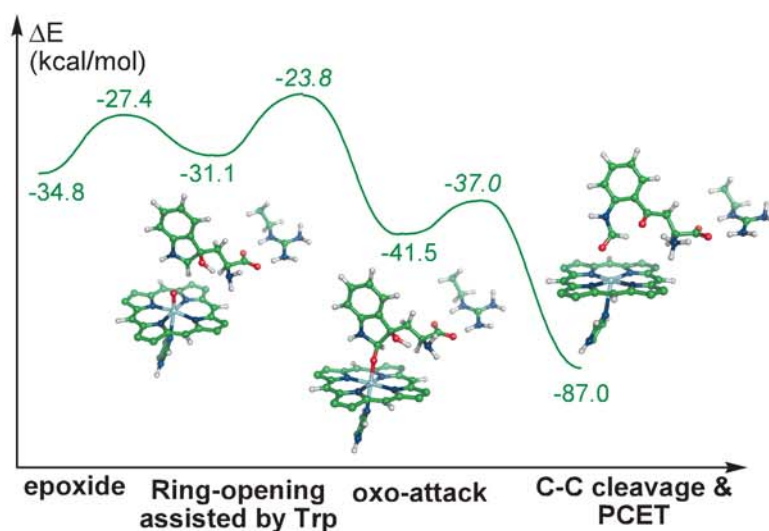
To understand the reaction mechanism, we included the recent crystal structure of bacterial TDO for our ONIOM calculations (Schemes 2 and 3). Our QM/MM calculations show that the most favorable pathway for bacterial TDO (xcTDO) involves (a) direct radical addition of the ferric-superoxide intermediate to C2 of Trp, followed by (b) homolytic O-O cleavage concerted with ring-closure to give an epoxide

intermediate and oxo-ferryl Compound II, (c) regiospecific ring-opening assisted by an ammonium cation of the Trp, (d) oxo-attack to C2 position to afford new electromer of Compound II, and finally (e) C2-C3 cleavage coupled with proton transfer.

**Scheme 2.** The calculated ONIOM(B3LYP:Amber) PES surfaces starting from the oxy-heme



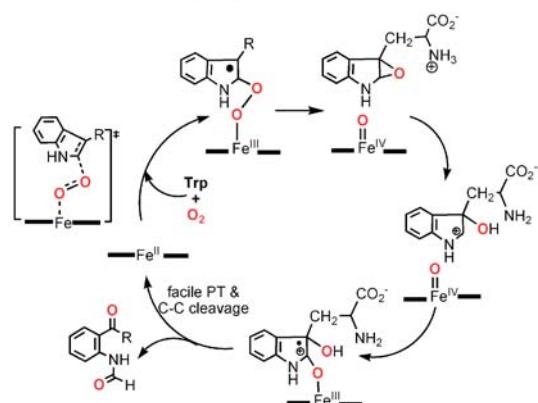
**Scheme 3.** The calculated ONIOM(B3LYP:Amber) PES surfaces starting from the epoxide and oxo-ferryl Compound II in the triplet state



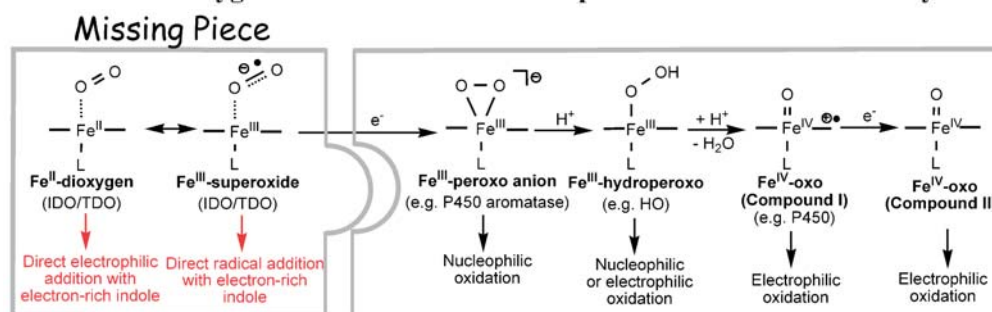
It should be noted that our proposed mechanism shown in Scheme 4 is different from the general reaction mechanism of other heme oxygenases (Scheme 5), in which mild oxidant Fe(III)-superoxide complex was suggested to be reactive with electron-rich indole by our ONIOM calculations.



Scheme 4. Our proposed mechanism for bacterial TDO based on the ONIOM calculations



Scheme 5. Dioxygen activation and oxidation processes in different heme systems



## II. Photobiology

**Feasibility of ONIOM(QM:QM) and ONIOM(QM:QM:MM) for the photobiology:** Evaluating reliable potential energy surfaces involving electronic excited-states are computationally challenging and demanding. Although the QM/MM methods have also been commonly adopted for the photobiological systems, QM/MM methods and setups, particularly the QM-MM interactions, for the ground- and excited-states should be further tested. These interactions between the ground-state protein environment and the QM part in different electronic states, which is accompanied by significant changes of electronic properties, could be important in the photobiological systems. Ideally, the QM-MM interactions can be well described, if the active-site (core) and its surrounding are treated by the QM method, as well as the QM-MM boundary is far away from the photo-induced QM core (e.g.  $\pi$ -bonding). Unfortunately, owing to very expensive excited-state calculations, the size of the QM part usually is limited to the critical part, such as the major part of the bare chromophore, and the QM-MM boundary may not be far from the QM core. They may give unknown error for all QM-MM interactions.

### Extrapolated schemes (ONIOM)

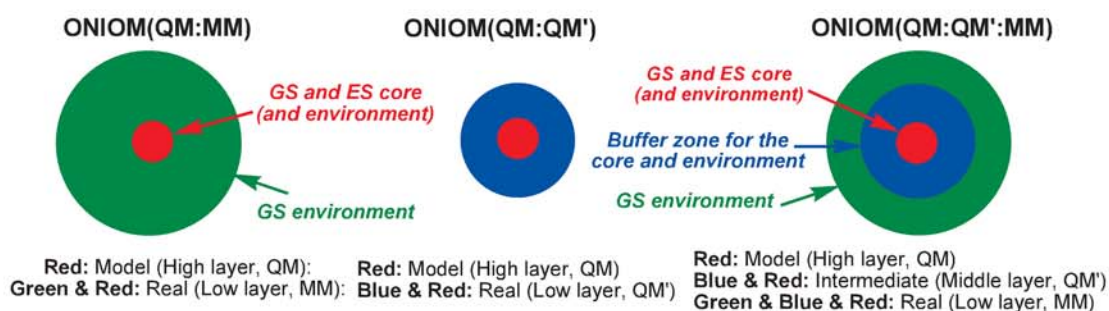
$$E_{\text{ONIOM(QM:MM)}} = E_{\text{QM,model}} + E_{\text{MM,real}} - E_{\text{MM,model}} \quad (1)$$

$$E_{\text{ONIOM(QM:QM')}} = E_{\text{QM,model}} + E_{\text{QM',real}} - E_{\text{QM',model}} \quad (2)$$

$$E_{\text{ONIOM(QM:QM':MM)}} = E_{\text{QM,model}} + E_{\text{QM',int}} - E_{\text{QM',model}} + E_{\text{MM,real}} - E_{\text{MM,int}} \quad (3)$$

To gain better description between the QM core, such as the chromophore, and its immediate protein environment with a lower computational cost and no involvement of parameters, unique 3-layer ONIOM(QM:QM':MM) can be a feasible protocol for photobiology through our extrapolation approach (Eqs. 1-3). The medium layer in ONIOM(QM:QM':MM) method allows mutual electronic polarization, charge transfer and differential dispersion interaction between the QM part in different electronic states and its surrounding in ground state treated by the lower QM' excited-state method, e.g. RI-CC2, SAC-CI, TD-DFT, TD-HF, CIS, TD-DFTB, OM2 or ZINDO (Eq. 3 and Scheme 6). Thus, the medium layer can be regarded as a QM buffer zone to “connect” excited-state QM core in the high layer (e.g. by CASSCF) and ground-state MM protein in the low layer (by AMBER) (Scheme 6).

**Scheme 6.** Schematic diagrams for 2- and 3-layer ONIOM methods



Complexes **1-3** containing neutral phenol and anionic phenoxide moieties, which represents key parts of the chromophores for GFP, (PYP, or firefly Luc, are taken as illustrative examples (Table 1 and Scheme 7). The ONIOM(QM:QM') calculations mostly reproduce effect of the environment on the excitation energy ( $\text{H}_2\text{O}$  in **1** and **3**;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  in **2**), and has quite a small error (at most 0.12 eV for only one case), compared to the respective full QM calculations (Table 1). Reliability and feasibility of ONIOM(QM:QM') and ONIOM(QM:QM':MM) methods for photobiology are being systematically tested in our laboratory. The accuracy of ONIOM(QM:QM') and ONIOM(QM:QM':MM) methods should be believed to be further enhanced by the recent QM-QM EE scheme. To include polarization, electron transfer and dispersion interaction between the QM and QM' parts in the additive QM/MM scheme, the extrapolated ONIOM(QM:QM') scheme could also be incorporated as shown in Eq. 4. In addition, the mixed scheme can simply extend to N QM-layers by the same extrapolated approach proposed for ONIOM.

### Mixed scheme

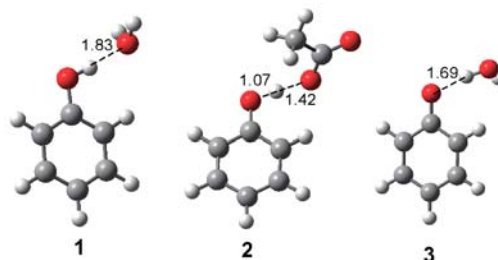
$$E_{\text{QM/QM'/MM}} = E_{\text{QM,model}} + E_{\text{QM',int}} - E_{\text{QM',model}} + E_{\text{MM}} + E_{\text{QM-MM}} \quad (4)$$

**Table 1.** The calculated vertical excitation energies (in eV) for complexes **1-3** by TD-B3LYP, ONIOM(TD-B3LYP:TD-HF), EOM-CCSD and ONIOM(EOM-CCSD:TD-HF) methods.<sup>a,b</sup>

	TD-DFT	TD-DFT:TD-HF	Error	CCSD	CCSD:TD-HF	Error
<b>1</b>	5.15(-0.07) <sup>c</sup>	5.18	+0.03	5.09(-0.04) <sup>c</sup>	5.09	0.00
<b>2</b>	4.85(-0.37) <sup>c</sup>	4.97	+0.12	4.91(-0.22) <sup>c</sup>	4.87	-0.04
<b>3</b>	4.37(+0.15) <sup>c</sup>	4.31	-0.06	4.49(+0.13) <sup>c</sup>	4.48	-0.01

a. All complexes were optimized by B3LYP/6-31G\*. Basis set 6-31G\* was also used for all excitation calculations. All calculations were carried out Gaussian03, except EOM-CCSD by Molpro2006. b. The calculated excitation energy of a phenol complex is 5.22 and 5.13 eV by TD-B3LYP/6-31G\* and EOM-CCSD/6-31G\*, respectively. b. The calculated excitation energy of a phenoxide anion complex is 4.22 and 4.36 by TD-B3LYP/6-31G\* and EOM-CCSD/6-31G\*, respectively. c. The effects of the environment on the excitation energy were in parenthesis.

**Scheme 7.** The optimized complexes **1-3** by the B3LYP/6-31G\* method.



## 2. Original papers

- (1) Chung, L. W.; Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Morokuma, K. "A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry: The Reaction Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO)" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12298.
- (2) Chung, L. W.; Hayashi, S.; Lundberg, M.; Nakatsu, T.; Kato, H.; Morokuma, K. "Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection" *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **2008**, *130*, 12880.
- (3) Chung, L. W.; Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Morokuma, K. "ONIOM Study on a Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry: Bacterial Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO)", manuscript in preparation.
- (4) Li, X.; Chung, L. W.; Mizuno, H.; Miyawaki, A.; Morokuma, K. "A Theoretical Study on the Natures of On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman" *J. Am. Chem. Soc.* (revision).

## 3. Presentation at academic conferences

- (1) Lung Wa Chung, Xin Li, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Keiji Morokuma "An Alternative

Mechanism of Tryptophan Catabolism. A DFT Study on A Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry”, ACS 236th National Meeting, Philadelphia, Pennsylvania, August 20, 2008.

- (2) Chung, L. W.; Hayashi, S.; Nakatsu, T.; Kato, H.; Morokuma, K. “Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection”, American Chemical Society 237th National Meeting, Salt Lake City, Utah, March 2009.

#### 4. Book Chapter

- (1) Wu, Y.-D.; Chung, L. W.; Zhang, X.-H. “Hydrosilylation Reactions Discovered in the Last Decade: Combined Experimental and Computational Studies on the New Mechanisms,” In: “Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis” Morokuma, K.; Musaev, D. G. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp285-316.
- (2) Chung, L. W.; Li, X.; Morokuma, K. “Modeling Enzymatic Reactions in Metalloenzymes and Photobiology by Quantum Mechanics (QM) and Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) Calculations,” In “Quantum Biochemistry” Matta, C. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009 (an invited contribution).

## Biswajit SAHA

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

### 1. Summary of the research of the year FY2008

#### (A) Fullerene self-assembly during benzene combustions: DFTB MD simulations

Density-functional tight-binding (DFTB) molecular dynamics at 2500 and 3000 K have performed to simulate benzene combustion by gradually reducing the H/C ratio in the system. The accuracy of DFTB for these simulations involving typically radical species has been verified by comparing geometries and energetics to B3LYP/6-311G\*\* results for a series of 145 benchmark structures, with excellent agreement between the two methods. Results from a total of 90 trajectories are presented. Cluster size and  $C_xH_y$  composition, hybridization type of carbon atoms involved, ring count statistics, and cluster curvature have been recorded over the course of the simulation. Giant fullerene cage formation is observed only when hydrogen is completely eliminated from the reaction mixture, with yields of around 50% at 2500 K and 42% at 3000 K. Cage sizes are in the range from 152 to 202 carbon atoms, with the distribution centered at larger cages for lower temperature as a consequence of the increased volatility of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) precursors with temperature. Our results challenge the idealized picture of "ordered" growth of PAHs along a route involving only maximally condensed and fully hydrogenated graphene platelets, and favor instead fleeting open-chain plus ring structures with large numbers of hydrogen defects, pentagons, and other non-hexagon ring species.

Density functional tight-binding (DFTB) method is used for these simulations with both non-self consistent charge (NCC) and self consistent charge (SCC) approximations. Trajectories have been simulated considering model system of 36 benzene molecules and constant temperature of 2500 K, and 3000 K. Electronic temperature set to  $T_e = 5000$  K. To mimic the function of oxygen in the experimental condition, we removed hydrogen randomly from the model systems.

Fig. 1 and Fig. 2 display the hybridization statistics and ring formation statistics for a representative trajectory. It is apparent from these figures that the formation of polyene chain/cluster is delayed due to the presence of hydrogen even it may prevent the fullerene formation.

Selected snapshots of the fullerene formation during benzene combustions are shown in Fig. 3. During ring breaking (3.86 ps, 5.00 ps, and 8.12 ps) stage, the created radical species breaks to form linear hydrocarbons. Next in the nucleation (10.01 ps, 12.31 ps) stage, the formed linear hydrocarbon and/or polyene

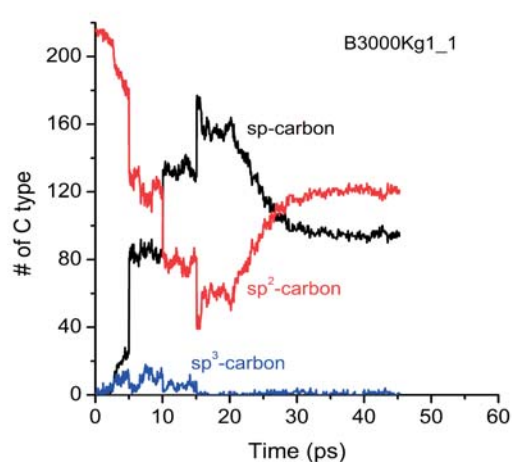


Fig 1. Hybridization statistics.

chains react form larger species. In the ring condensation (12.31 ps, 15.01 ps, 17.21 ps, 21.79 ps) stage, cluster consisting of 5-, 6-, 7-membered ring formed. Finally, at the cage closure (24.43 ps, 32.81 ps) stage, a closed cage is formed due to gradual change of curvature of the cluster and by catching the C atoms on the other side of the cage.

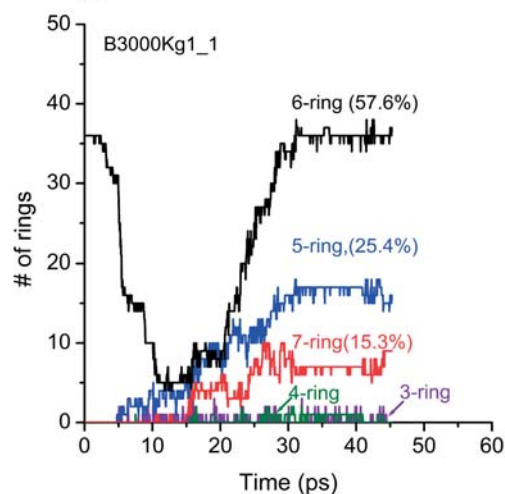


Fig 2. Ring formation statistics.

Molecular dynamics simulations using the density-functional tight-binding (DFTB) quantum chemical method are reported for the fullerene formation mechanism with benzene molecules as carbon feedstock. We observed that the presence of hydrogen slows down the cluster growth process as well as fullerene formation. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) without complete saturation of their edges by hydrogen form in the early stage, and these PAHs aggregate to form giant fullerenes. The dynamic self-assembly goes through four distinct stages, i.e., ring breaking, nucleation, ring condensation and cage closure. The effect of temperature on the formation mechanism is discussed, and the trajectories are analyzed in terms of

pentagon/hexagon/heptagon ring count and  $sp^2$  ratio evolution.

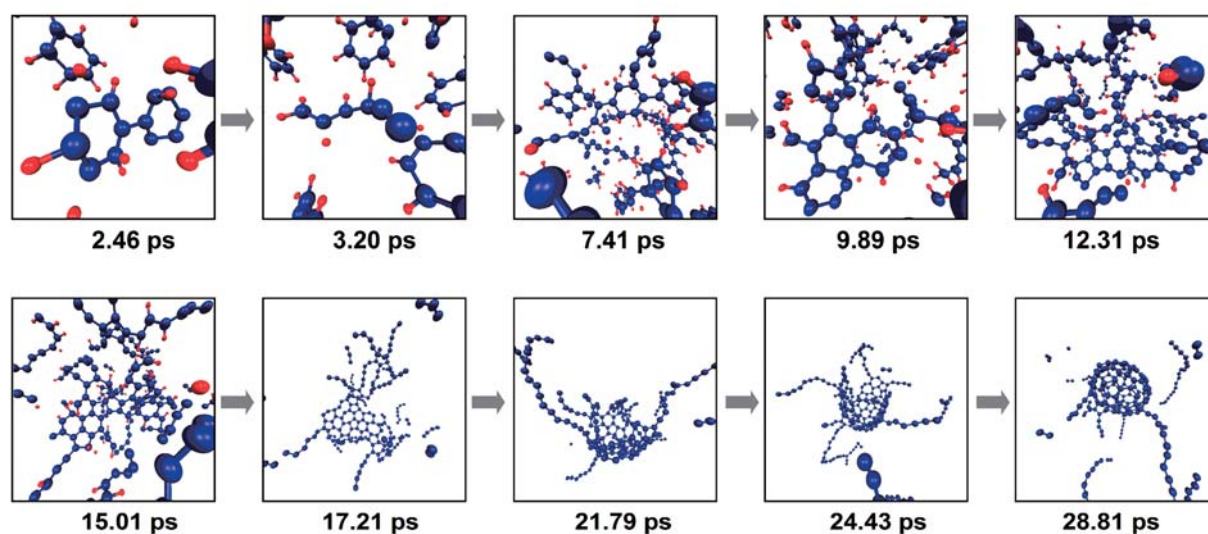


Fig 3. Snapshots from B3000Kg1\_1 showing key events. Positions of the carbon and hydrogen atoms are represented by big (blue) and small (red) spheres, respectively.

## (B) Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during benzene combustions: DFTB MD simulations

The formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is an important issue for the understanding of soot and fullerene formation from hydrocarbons. Soot is formed during hydrocarbon combustions in flames and more importantly also in automotive and aircraft engines. Soot has become a major concern for public health and the environment in addition to reducing fuel efficiency. Therefore, the knowledge of fundamental PAH growth mechanism is important to understand soot formation. The objective of the present research is to present an in depth understanding of PAH formation mechanism from benzene molecules in oxidizing flames at the density functional tight binding (DFTB) level of theory, using molecular dynamics simulations. The effects of H/C ratio and temperature on the PAH growth process is discussed in detail. In addition to these, the shapes and sizes of the PAH's simulated are analyzed and discussed.

Molecular dynamics simulations have been performed to understand the PAH formation mechanism during benzene combustions in oxidizing flames using DFTB theory within the self charge consistent - (SCC) and non-self consistent charge (NCC) approximations. We remove H randomly from the model system to reach desired H/C ratio. The effect of H/C ratio on the PAH growth process is shown in Fig. 1. From this figure it is evident that the higher H/C ratio slows down the cluster growth processes. It is observed that at high H/C, not much ring is formed compare to lower H/C ratio. Hence lower H/C ratio favors ring formation and PAH growth. The PAH formation mechanism is shown in the Scheme below.

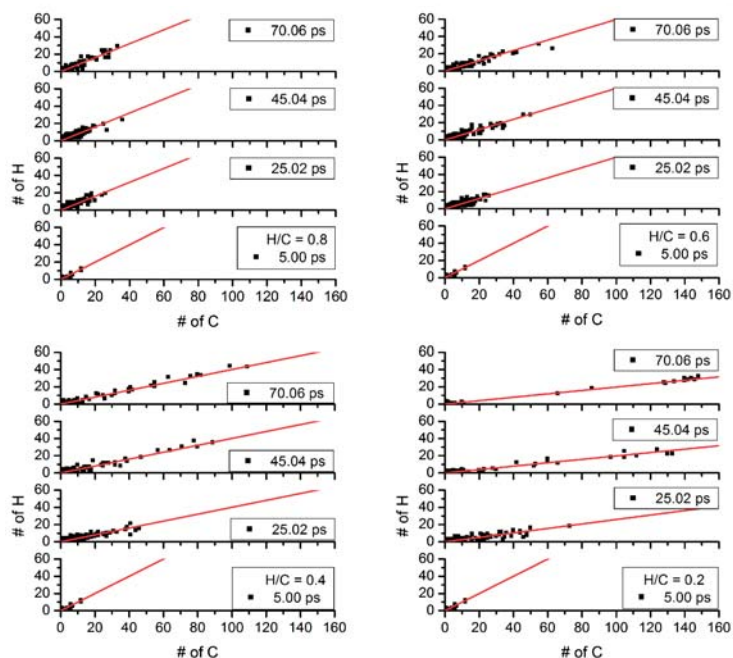
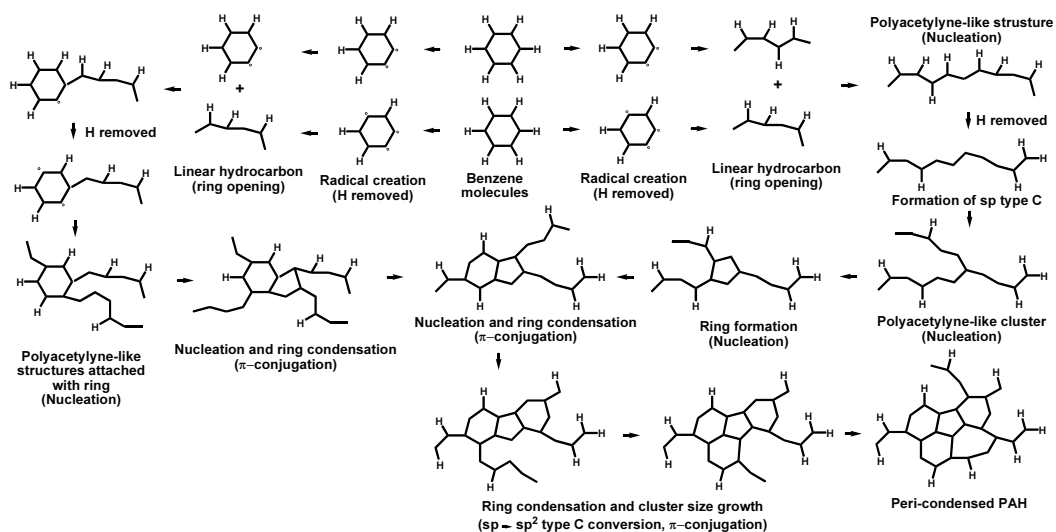


Fig. 4 Hydrocarbon formation and growth with time for  $T_n = 2500$  K. Each point corresponds to a species of the form  $C_xH_y$ . The (red) line corresponds to the H/C ratio of over all system. Data points plotted for 10 simulations.

The general trend observed from these simulations is that the PAHs form through three distinct stages, i.e., ring breaking, nucleation and ring condensation. Highly reactive radical species present in the system can break down to form linear hydrocarbons. In the next stage, these linear hydrocarbons grow in size through the nucleation stage and the number of sp<sup>3</sup> C increases in the system. These sp<sup>3</sup> type C then easily convert to sp<sup>2</sup> type carbons by forming 5-, 6-, or 7-membered rings, which we call as nucleus and thus the  $\pi$ -conjugation increases. Next, at the ring condensation stage further rings are formed along the border of this nucleus and thus pre-condensed PAHs are formed.

Scheme 1 PAH formation and growth mechanism.



## 2. Original papers

- (1) B. Saha, S. Shindo, S. Irle, K. Morokuma,  
 “Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Dynamic Fullerene  
 Self-Assembly in Benzene Combustion” ACS Nano 3, 2241 (2009)

## 3. Presentation at academic conferences

- (1) 215th ECS Meeting - San Francisco, CA, USA, 24-29May, 2009 - On the Driving Force for Irreversible C2 Elimination from Giant Fullerenes at High Temperature (Oral) - S. Irle, S. Shindo, B. Saha, K. Morokuma
- (2) World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney, Australia, 14-19 September, 2008 - Fullerene self-assembly from benzene: DFTB molecular dynamics simulations (Poster) - B. Saha, S. Irle, K. Morokuma
- (3) 2008 International Conference on Carbon, World Conference on Carbon, Nagano, Japan, 13-18 July, 2008 – Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the benzene flame: Density functional tight binding molecular dynamics simulations (Poster) - B. Saha, S. Irle, K. Morokuma

## 4. Others

- (1) The 6<sup>th</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry Seminar, FIFC, Kyoto University, Japan, 13 Jan. 2009 - Fullerene Self-assembly during Combustion: DFTB MD simulations (Talk) B. Saha



## Thomas V. GRIMES

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(To 28 Feb. 2009)

### 1. Summary of the research of the year

The use of carbon nanotubes (CNTs) as reaction vessels is a recent area of intense interest. Nanotubes have the unique ability of confining encapsulated species in a virtually one-dimensional space. Besides geometrical constriction, CNTs possess different chemical environments inside and outside the structure. Specifically, the inside of the tube shows an increase in electron density due to the greater overlap of carbon  $p$ -orbitals, as a graphene sheet rolled up is expected to show, whereas the outside of the tube is relatively electron-deficient. It is well known that CNTs are stable to relatively high temperatures and fairly inert to chemical attack. These properties, taken all together, create a unique environment for novel chemistry. For example, CNTs have been filled with metal to create nanowires. Another interesting example is the deposition of Fischer-Tropsch catalysts inside CNTs<sup>1,2</sup>. The encapsulated species show a marked increase in catalytic activity compared to catalyst particles created on the outer surface of CNTs or in mesoporous silica of comparable inner diameter<sup>1</sup>, implying a unique chemistry intrinsic to CNTs.

A study on the polymerization of  $C_{60}O$  inside single-walled CNTs (SWCNTs) has recently been reported. The original motivation of the research was to create a perfectly linear polymer using SWCNTs as the template.  $C_{60}O$  polymerizes above roughly 250 °C *via* oxirane ring-opening and reaction with a double bond on the fullerene surface to form rigid furan-like rings linking the cages. If pure  $C_{60}O$  is reacted in bulk, a disordered polymer results from the reaction of the oxirane with any of its closest neighbors. The resulting structure forms a face centered cubic lattice retaining the original intermolecular distance. Britz *et al.* used previously reported procedures for opening CNTs (major diameters of 13.6 Å and 14.9 Å) and filling them with  $C_{60}O$ . Thus “peapod” species were formed through favorable (exoergic by ~3 eV/molecule) dispersion interactions between the fullerene and the CNT walls, with an interfullerene distance roughly equal to that of  $C_{60}@SWCNT$  (10.0 Å). The  $C_{60}O@SWCNT$  were subsequently heated to initiate polymerization. The result of polymerization of  $C_{60}O@SWCNT$  (along with a portion of  $C_{60}$ ) resulted in “beads” of polymerized  $C_{60}O$  terminated by  $C_{60}$  that move independently of each other inside the SWCNT. As in the unpolymerized form, the interfullerene spacing was roughly 10 Å. One noticeable difference was a slight elongation of the polymerized  $C_{60}O$  units.

A number of different techniques were applied in the research. The prototypical reaction was investigated using CASSCF implemented in the MOLPRO, GaussianDV, and DFTB+ (with *ad hoc* corrections for dispersion<sup>3</sup>), and TURBOMOLE (also with *ad hoc* dispersion) program packages.

<sup>1</sup> Pan, X.; Fan, Z.; Chen, W.; Ding, Y.; Luo, H.; Bao, X.; *Nature Materials Letters*, **2007**, 6, 507-511

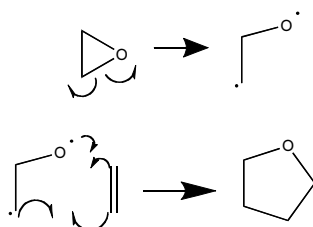
<sup>2</sup> Chen, W.; Fan, Z.; Pan, X.; Bao, X.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9414-9419

<sup>3</sup> M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras; *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 5149

Since the prototypical reaction was rather small, the B3LYP/6-31g(d), CASSCF(4,4)/6-31g(d), and DFTB-D methods were applied. For the larger models, DFTB-D, ONIOM<sup>4</sup>, and B3LYP+D/SVP methodologies were employed. The partitioning and methods in ONIOM used are given *vide infra*. Molecular dynamics simulations were run using Tinker<sup>5</sup> linked with DFTB+ or DFTB+ by itself. Molecular alignment calculations were performed by using a genetic algorithm (provided by the PyGene module for the Python scripting language) to generate the optimum translation vector and a set of Euler angles.

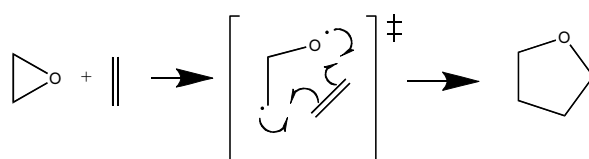
### Prototypical reaction

As a test case, the simplest oxirane ring opening reaction pertinent to the reaction at hand is studied. A schematic process is given in Figure 1.

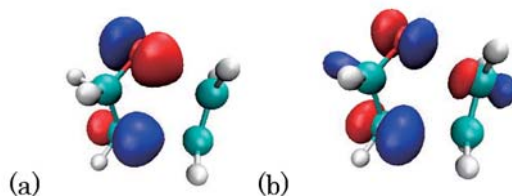


**Figure 1:** Schematic of one possible two-step mechanism for the ring-opening reaction of an oxirane with a double bond.

Whether the opened oxirane is actually an intermediate or not is debatable. In the present work, no stationary point corresponding to the open oxirane could be located, and in fact the literature indicates that such a structure may hardly exist. Thus, the prototypical reaction proceeds more like Figure 2.



**Figure 2:** A more likely mechanism for the ring-opening reaction of an oxirane with a double bond



**Figure 3:** CAS(4,4)/6-31g(d) natural orbitals HOMO (a) and LUMO (b) (occupation 1.65 and 0.35,

<sup>4</sup> Vreven, T.; Morokuma, K.; *J. Comp. Chem.*, **2000**, *21*, 1419-1432

<sup>5</sup> TINKER v4.2 <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

respectively) of transition state.

It is interesting to note, however, that a triplet opened oxirane was located and that it differs from the open-shell singlet at the same geometry by only 0.0074 kcal/mol (well below the threshold of significance) at the CAS(4,4)/6-31g(d) level. The close proximity of a triplet state is one indicator of biradical character, and this biradical character is confirmed by the coefficient (0.4) of the doubly-excited determinant in the CASSCF wavefunction. The close proximity of a triplet state opens up the possibility of spin-orbit crossing, as the open oxirane geometry is probably sampled frequently at sufficiently high temperatures. However, besides the weakness of the coupling, the triplet open oxirane does not lead to the desired reaction and was not investigated in the current study.

For this prototypical reaction, B3LYP/6-31g(d) predicts an overall exoergicity of -47.53 kcal/mol and a reaction barrier of 64.46 kcal/mol. Since DFTB-D is used extensively in the remainder of the results, it is useful to look at the DFTB-D results for this prototypical reaction. According to DFTB-D, the overall exoergicity is -66.21 kcal/mol and the barrier is 48.67 kcal/mol. It is not surprising that the DFTB-D results are overbinding, as this is a known characteristic of the method.

While the original C<sub>60</sub>O@SWCNT paper does not provide kinetic information, it is possible nonetheless to make a crude estimate of the reaction barrier. Assuming first-order kinetics and that (arbitrarily) 0.1% of the reactants survive after three days (the reaction time used in the literature) and that  $\Delta G^\ddagger = E_a$  (assuming no contributions from entropy and that  $pV$  is constant), the rough estimated activation energy using the Eyring-Polyani equation from transition state theory (Equation 1) is 43 kcal/mol. This is of course influenced by a variety of factors. First, the actual amount of remaining reactant may have been less, signaling a higher rate constant and smaller barrier. Second, the reaction does not occur in gas phase, but is rather restricted to a one-dimensional space, potentially increasing the prefactor by an appreciable amount. Third, the actual reactants used and the CNT environment may cause differences between the prototype and actual reaction barriers. These three considerations added to the assumption that  $\Delta G^\ddagger = E_a$  may lead to a fortuitous cancellation of error. At very least, this is a reasonable estimate using the information given. Thus the B3LYP value for the barrier is a little high, but the DFTB-D value is much closer.

Equation 1: 
$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Equation 2: 
$$\text{Completion} := \frac{V_f}{V_f + V_r}$$

Given the predicted barriers it is possible to use a quantified linear form of the Hammond Postulate (Equation 2,  $V_f$  is the forward reaction barrier and  $V_r$  is the reverse barrier) to predict the degree of completion of the reaction at the transition state. At the DFTB-D level, the transition state lies 30% along the intrinsic reaction coordinate (IRC) and the B3LYP results predict that it

lies 32% along the IRC, in decent agreement with each other.

### $C_{60}O + C_{60}$

While the prototypical reaction gives some basic insight into the process, it is really the polymerization of  $C_{60}O$  that is of true interest in this research. Before delving into the computational results, it is important to note the number of isomers involved. The oxirane ring may bridge two hexagons on the fullerene surface or it may bridge a hexagon and a pentagon. These forms are represented as  $C_{60}O$  (66) and  $C_{60}O$  (65), respectively. According to DFTB-D, the  $C_{60}O$  (65) isomer is more stable by 6.70 kcal/mol. Even though the 65 isomer is more stable,  $^{13}C$  NMR measurements have shown that it is the 66 isomer that is used. There is a similar complexity in the  $C_{60}-O-C_{60}$  “dimers.” For shorthand, these dimers are called 66-66, 66-65, 65-66, and 65-65, where the first number indicates the nature of the oxirane and the second refers to the double bond that was attacked. The order of stability (by DFTB-D) was predicted to be 66-66 > 66-65 > 65-66 > 65-65 with exoergicities of -87.04, -70.54, -63.84, and -35.24 kcal/mol (respectively). Thus, all further considerations concentrate on  $C_{60}O$  (66) and the 66-66 dimer.

As noted above, the dimerization of  $C_{60}O$  and  $C_{60}$  to produce 66-66 is exoergic by -87.04 kcal/mol. The barrier to formation of the dimer was computed to be 14.18 kcal/mol by DFTB-D. All of the DFTB-D results quoted so far have been spin-unpolarized. Allowing spin-polarization, the reaction energy becomes -52.35 kcal with a barrier of 8.95 kcal/mol. The difference in values is due to a higher energy predicted for the dimer when spin-polarization is allowed. Since the dimer itself is not expected to be pathological in any way, it is unknown why allowing spin polarization predicts a higher energy for virtually the same structure. Spin contamination was not calculated, but is probably significant. Regardless, DFTB-D is an approximate method, so more rigorous results are desirable. To this end an ONIOM framework was chosen so the high level treatment corresponds to the ethene and oxirane fragments of the fullerenes and the rest is described by DFT-D. This partitioning is natural in that it appears to capture the basic chemistry of the situation, though in general fullerenes cannot be well-partitioned to yield good results. It may also be worth mentioning that the treatment of dispersion is this slightly incomplete due to the use of B3LYP in Gaussian, which neglects the dispersion correction, however the overall contribution to the system is undoubtedly negligible. The dimerization energy at the ONIOM level is -29.58 kcal, which is expectedly less bound than DFT-D (-87.04 kcal/mol). The Hammond completion estimate works out to be 32%. This is in contrast to the DFTB-D completion estimate of only 12% (14.18 kcal/mol)<sup>6</sup>. While comparing completion estimates is not an exact science, especially as it is essentially a linear first-approximation to the IRC, and therefore the two results may be compatible, it seems there is some fundamental disagreement between the DFTB-D and ONIOM results. The full B3LYP-D/SVP transition state was located, with a barrier of 27.85 kcal/mol (30% completion), see Figure 4. Thus it appears the ONIOM scheme used is able to give good energies, significantly reducing the computational cost of these systems. In all cases, it is apparent that the oxirane ring is already

<sup>6</sup> The spin-polarized DFTB-D calculations predict the same degree of completion.

opened at the transition state.

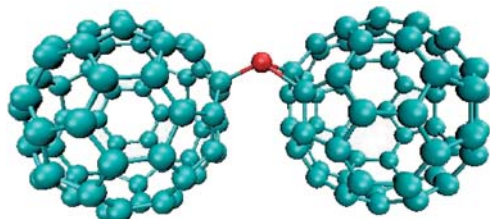


Figure 4: B3LYP-D transition state geometry

#### *Dimerization inside CNT*

Being even more computationally challenging than the dimerization process alone, DFTB-D was used to probe the reaction inside a CNT. A (10,10) 20 Å CNT capped with hydrogens was employed as a vessel. This structure was optimized, and C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>O, and 66-66 were separately optimized inside the CNT. Although the CNT walls have many double bonds that could possibly be reactive to the oxirane ring opening, it was impossible to locate any structure in which the oxirane attacked the side wall. For each species, the energy of absorption was -3.4 eV for the fullerenes, exactly within expected values, *vide supra*, and -5.1 eV for 66-66.

Dimerization inside the CNT was also studied. Starting with adsorbed C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>O, the energy of dimerization is only -55.11 kcal/mol, almost 32 kcal/mol less exoergic. This is likely due, again, to a change in the dispersion interactions. As mentioned above, the dimer is 1.7 eV higher in energy than would be expected from the separated reactants. This represents an increase in energy of 39 kcal/mol, nicely accounting for the difference in dimerization exoergicity. While a transition state including the CNT has yet to be found, the DFTB-D transition state was frozen and placed into the CNT and the CNT allowed to relax around it. A pseudo-reaction barrier of 11.48 kcal/mol was obtained, only a few kcal/mol lower than the transition state outside the CNT. It is evident that the reaction increases the ability of the CNT to contain the reaction, as 0.12 eV of dispersion energy is gained upon reaching the transition state. Interestingly, this gain in dispersion energy very nearly matches the lowering of the computed barrier, to within 0.06 kcal/mol. A preliminary conclusion may be drawn that the inside of the CNT lowers the barrier through the contribution of dispersion energy.

## Tsutomu KAWATSU

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

### 1. Summary of the research of the year

#### Free energy correction for the reaction diagram of isopenicillin N synthase

Isopenicillin N synthase (IPNS) is an important enzyme for catalyzing penicillin in biological system. Lundberg et al. have determined its reaction diagram using quantum chemical approach and ONIOM(QM:MM) method. ONIOM(QM:MM) includes high level quantum chemical (QM) calculation for the reaction center and low level molecular mechanics (MM) calculation for the interaction between the reaction center and its protein environment. We add the contribution from thermal fluctuation of the protein environment on the reaction diagram. We have run molecular dynamics simulation of solvated IPNS protein with restrained the reaction center. We then compute the free energy difference between the dual states using free energy perturbation (FEP) theory. For making the perturbation Hamiltonian, we have employed a virtual reaction coordinate of  $\lambda$  that linearly connect between dual topology/coordinate of initial and final states. The MM Hamiltonian is:

$$H_{MM} = H_{env} + \lambda H_{initial} + (1 - \lambda) H_{final}.$$

Using the Hamiltonian, MM contribution of free energy is:

$$\Delta F_{MM} = \sum_{\lambda_j=0}^{\lambda_{i+1}=1} \Delta F_{i,j+1}, \quad \Delta F_{i,j+1} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left( \frac{E(\lambda_i) - E(\lambda_{i+1})}{k_B T} \right) \right\rangle_i.$$

Also, we have tested umbrella sampling approach using the same data set. The Hamiltonian is rewritten as:

$$H_{MM} = (H_{env} + H_{initial}) + \lambda_m (-H_{initial} + H_{final}) \equiv H_0 + H_m^{umbrella}.$$

Then, equation of the free energy contribution is:

$$\Delta F_{i,j} = -\frac{1}{\beta} \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta V_{ij}) \right\rangle_i,$$

where

$$\left\langle \exp(-\beta \Delta V_{ij}) \right\rangle_i = \frac{\left\langle \exp(-\beta \Delta V_{ij}) \right\rangle}{\left\langle \exp(-\beta \Delta V_{im}) \right\rangle_{\{m\}}} = \frac{\left\langle \exp(-\beta \Delta V_{mj}) \right\rangle_{\{m\}}}{\left\langle \exp(-\beta \Delta V_{mi}) \right\rangle_{\{m\}}},$$

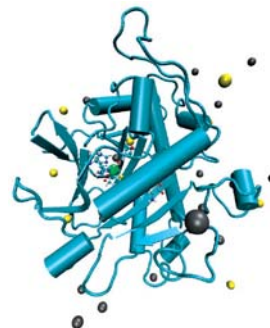


Fig.1: Structure of IPNS

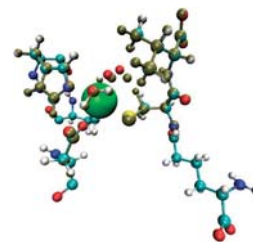


Fig.2: An example of dual states in IPNS reaction center. (2<sup>nd</sup> state: colored and 3<sup>rd</sup> state: tan)

$$\Delta V_{ij} \equiv (H_j^{umbrella} - H_i^{umbrella}).$$

We have applied the method to first half of the IPNS reaction pathway with nine stationary points that determined by Lundberg et al. using ONIOM(QM:MM) method. Figure 3 shows the results of the free energy diagram (ONIOM-ME+FEP) with static energy diagram (ONIOM-ME). Significant difference is at a barrier from 5<sup>th</sup> to 6<sup>th</sup> states for O-O bond cleavage. The experiment has suggested the reaction rate is controlled by C-H activation barrier. Two C-H activations exist in Lundberg reaction pathway. One is from 2<sup>nd</sup> to 3<sup>rd</sup> state in Figure 3 and another is in second half of Lundberg reaction pathway. The other barriers should be lower than one of the C-H activation and the above result is consistent to the requirement.

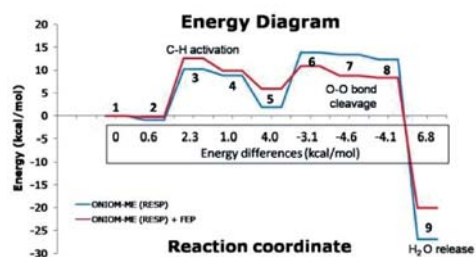


Fig.3: First half of the Free energy reaction diagram of IPNS. Bold numbers indicate stationary states.

Computed free energy corrections include several kinds of physical effect. We have analyzed the statistic and geometric effects comparing three types of interaction differences between the reaction center and others. The statistic effect is caused by the geometry fluctuation and geometric effect is the change of the potential energy caused by the temperature and solvent.

$\Delta F$  is the free energy difference between two states that includes both types of above effects.  $\Delta E$  is the potential energy difference that excludes these. And  $\langle \Delta H \rangle$  that is an average value of the interaction difference between two states over the MD simulation.  $\langle \Delta H \rangle$  include the geometric effect but not the statistic effect. Figure 4 shows computed values of three types of interaction differences. When  $\langle \Delta H \rangle$  is close to  $\Delta F$ , the statistic effect is weak. Although the average geometry of MD simulation changes from ONIOM optimized geometry, the interaction is energetically stable. General geometries can contribute the reaction between these states. On the other hand, when  $\langle \Delta H \rangle$  is close to  $\Delta E$ , the geometric effect is weak. Although the average interaction between reaction center and bulk is similar to ONIOM optimized geometry, the thermal fluctuation presents large energy shift. First case appears at state pairs of **12, 23, 34, 67** and **78** (bold numbers indicate stationary states). Second case is at state pairs of **45** and **56**. Rare geometries with small interaction difference can contribute the reaction between these states.

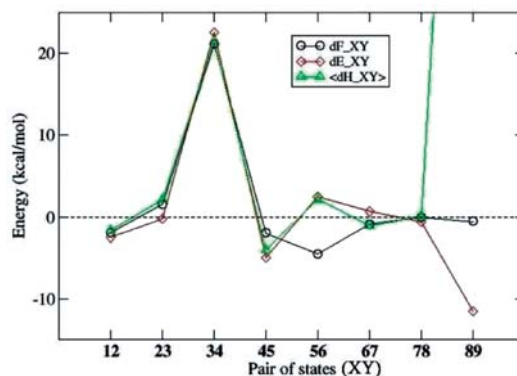


Fig.4: Comparison of statistic and geometric effects in the free energy corrections.

State pair of **89** belongs to neither case. Strong geometric and statistic effects appear in the calculation. However the result of **89** is not so reliable because of large error and collision of atoms in the FEP calculation.

## 2. Original papers

- (1) M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch and K. Morokuma\*, “Transition states in the protein environment – ONIOM QM:MM modeling of isopenicillin N synthesis,” *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 222-234.

## 3. Presentation at academic conferences

- (1) 236<sup>th</sup> American Chemical Society (ACS), National meeting 2008. Lecture title: “Classical free energy calculation of an enzymatic reaction mechanism for ONIOM(QM:MM) method.”
- (2) The Biophysical Society of Japan 2008. Poster title: “Free energy diagram for isopenicillin N synthase based on the ONIOM(QM:MM) method.”

## 4. Others

- (1) The 6<sup>th</sup> Symposium of Fuku Institute for Fundamental Chemistry 2008: Poster title: “Free energy diagram for isopenicillin N synthase based on the ONIOM(QM:MM) method.”



## Yasuhito OHTA

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(To 28 Feb. 2009)

### 1. Summary of the research of the year

#### Temperature dependence of SWNT growth process on an iron cluster

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been one of representative nanotechnology materials and their various potential applications such as wiring material of microcircuit, field emission display, fuel batteries, and drug delivery systems are expected due to their outstanding physico-chemical properties. Although SWNTs are known to be efficiently synthesized using metal catalyst, the growth mechanism of such metal-catalyzed SWNTs is still not well understood. In order to understand interplay among feedstock carbon, nanotube, and metal, we have implemented growth simulations of metal-catalyzed SWNT using density-functional tight-binding molecular dynamics simulations.

Here, we summarize temperature dependence of SWNT growth process on an iron nanoparticle. Figure 1 shows a model system for continued growth of SWNT where a (5,5)-arm chair typed SWNT seed is attached to an iron cluster composed of 38 Fe atoms. In the SWNT growth simulations, gas-phase C atoms are successively supplied around the nanotube-metal contact area of the nanotube-Fe<sub>38</sub> cluster. Since laser ablation synthesis typically uses furnace temperature of ~1500 K, the growth simulations are implemented at T = 1000 K, 1500 K, and 2000 K for investigating temperature dependence of nanotube growth process. The results at 1500 K exhibited fastest growth of the nanotube although the difference is moderate (See. Figs 2). During the simulations, we have observed that formation of polyynes chains at the rim of the nanotube efficiently initiates aromatic-ring formations such as the five-, six-, and seven membered rings in the carbon sidewall, leading to lift-off behavior of the nanotube on the Fe cluster (See Fig.3). At 1000 K, the lift-off behavior of the nanotube is relatively suppressed despite that the total number of created aromatic rings in the nanotube is comparable to that at 1500 K (See Fig.2(a)). In addition, at 1000 K, relatively long polyynes chains or carbon chain complexes tend to be formed extending from carbon sidewall to the metal cluster, while at 2000 K, deformation of the nanotube becomes pronounced (See Fig. 2(b)), and polyynes chains at the rim of the nanotube easily dissociated from the nanotube. These physical and chemical events at 1000

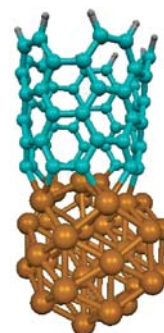


Figure1: Model system for continued growth of metal-catalyzed SWNT. Hydrogen-terminated (5,5) arm-chair typed SWNT is attached to an Fe<sub>38</sub> cluster. Gray: hydrogen, Cyan: carbon, Brown: iron.

K and 2000 K are attributed to inhibiting factors against efficient growth of the nanotube.

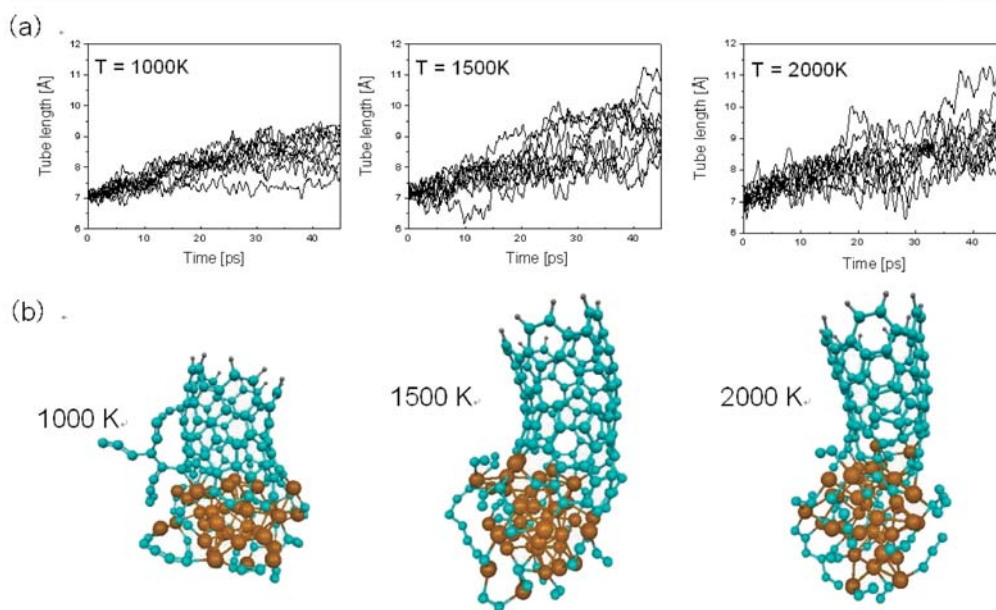


Figure 2: (a) Tube length vs time; (b) Snapshot after 45 ps carbon supply simulations at T = 1000K, 1500K, and 2000K.

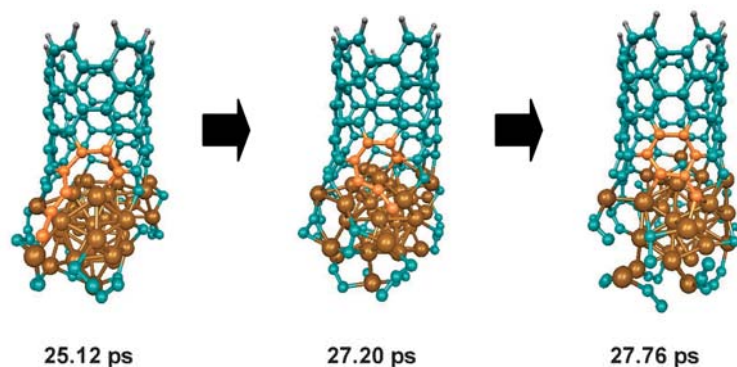


Figure 3: Six-membered ring formation process during SWNT growth simulations. Orange spheres highlight carbon atoms which contributed to six-membered ring formation. Definition of other colored spheres is same as in Fig.2.

### SWNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster

The rapid growth simulations mentioned above provided meaningful information to understand reactivity of the nanotube-Fe interface. However, the feedstock gas-phase C atoms were forcibly supplied around nanotube-Fe interface during growth simulations and thereby the reacted area was rather overbiased to the nanotube-Fe interface. In addition, the highly exothermic reactions between

C atoms and the nanotube-Fe interface instantaneously led to local heating causing overestimation of reaction events. For the nanotube-Fe cluster, the cross-section of the metal surface is much larger than that of the nanotube-metal interface. Therefore, majority of feedstock carbons should first experience the reaction with metal surface before contributing to the continued growth of SWNT. From this reason, we employed different procedure and model in order to focus on SWNT growth by surface diffusion of carbons on an Fe cluster. The initial model system is the  $C_{40}$  carbon cap attached to the  $Fe_{38}$  cluster. For this model, gas-phase carbon atoms were supplied around the surface of the iron cluster every 0.5 ps for 20 ps, and then simulation time was reset to zero and the trajectories were annealed for 160 ps without supplying any carbons (See Fig.4). From this carbon diffusion simulations, we have observed that no seven-membered rings were formed in the diffusion simulations. This feature was contrastive to the previous carbon supply simulations near the nanotube-metal interface. In the carbon-supply simulations, considerable number of seven-membered rings were produced on carbon sidewall by rapid hexagon-to-heptagon transformation induced by the reaction between the incident C atoms and hexagonal rings, while in the present simulations, feedstock carbons reacted only with the carbons at the rim of the carbon cap by surface/subsurface diffusion. The difference between the carbon-supply and carbon-diffusion simulations highlighted that surface carbons contribute to the construction of carbon sidewall with much less defects, indicating that the rim of carbon cap is a narrow key window for root growth of SWNT

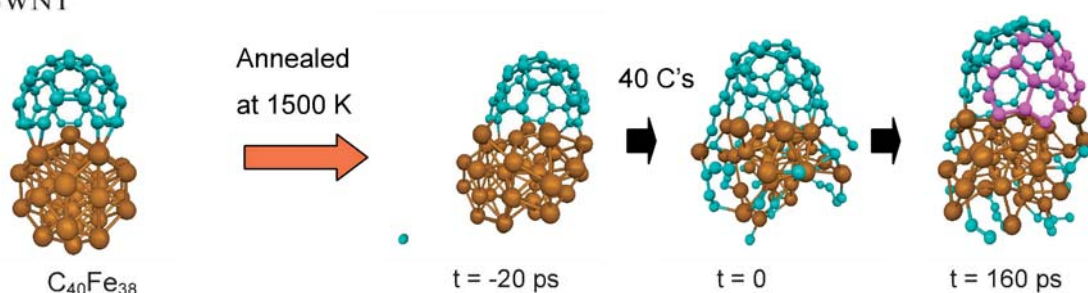


Figure 4: SWNT growth process by surface carbon diffusion on an iron cluster. Gas-phase carbon atoms were supplied between  $t = -20$  ps and  $t = 0$ , and then carbon diffusion simulation was started at  $t = 0$  without supplying any feedstock carbon atoms. Pink spheres highlights feedstock carbon atoms.

### SWNT growth by directly supplying carbon atoms to carbon cap fragment

We have also investigated growth of a single-walled carbon nanotube (SWNT) from a corannulene cap fragment on an iron cluster using density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of laser synthesis. In order to explore multiple reaction pathways for the cap fragment to evolve into tubular form on the iron surface, reaction dynamics between the metal-bound cap fragment and gas-phase carbon atoms were studied. We have found that rapid growth of the cap fragment can occur when carbon atoms are supplied in the vicinity of the cap fragment (See Fig.5).

In this reaction process, a high density supply of add-atoms leads also to rearrangements of existing  $sp^2$ -carbon cap structures involving the formation of pentagons and heptagons as long-lived defects, while 4- and 8-membered rings and short polyynes chains appear during the dynamics as important intermediate structures, facilitating growth.

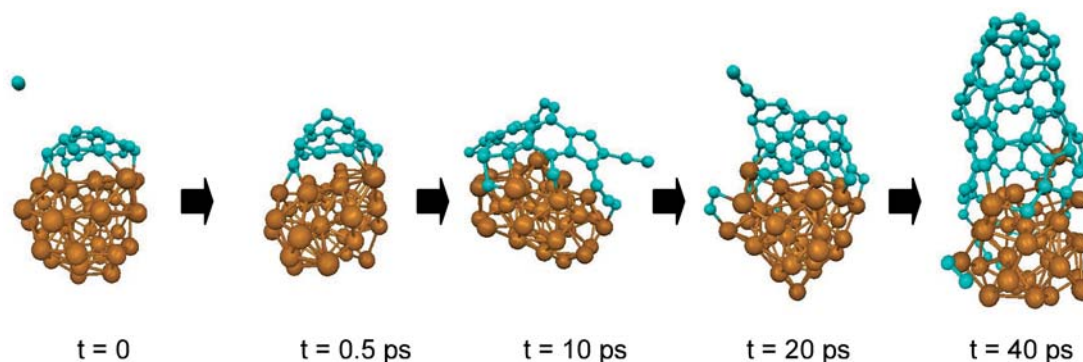


Figure 5: Rapid growth nanotube on an iron cluster. Gas-phase carbon atoms were supplied on corannulene-like  $C_{20}$  cluster. Definition of colored spheres are the same as in Fig.1.

## Original papers

- (1) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma,  
“Growth simulations of a single walled carbon nanotube on an iron cluster: Density functional tight-binding molecular dynamics”  
ACS NANO **2**, 1437-1444 (2008).
- (2) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma,  
“Temperature dependence of iron-catalyzed continued single-walled carbon nanotube growth rates: density functional tight-binding molecular dynamics simulations”  
J. Phys. Chem. C. **113**, 159-169 (2009).
- (3) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma,  
“Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster”  
Carbon **47**, 1270-1275 (2009).
- (4) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma,  
“Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: density-functional tight-binding molecular dynamics simulations”

Phys. Rev. B 79, 195415/1-7 (2009).

## 2. Presentation at academic conferences

- (1) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma,  
“Growth Process of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Cluster:  
Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation”  
235th ACS meeting, New Orleans, USA, April 9, 2008 PHYS479
- (2) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma  
“DFTB-MD 法による金属上の単層カーボンナノチューブ成長シミュレーション”  
第 11 回理論化学討論会, 慶応義塾大学, May 22, 2008 1C4b
- (3) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma  
“Rapid Growth Simulations of Single-Walled Carbon Nanotubes on an Iron Cluster using  
Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Method”  
9th international conference on the science and application of nanotubes , Montpellier,  
France, July 2, 2008 B88
- (4) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma  
“密度汎関数強結合法による単層カーボンナノチューブの連続成長シミュレーション”  
分子科学会, 福岡国際会議場, September 26, 2008 3E13
- (5) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma  
“Cap-to-tube transformation and continued growth process of SWNT:  
Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations”  
The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, November 10, 2008 2P08

## 3. Others

- (1) Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle and Keiji Morokuma  
“Growth Simulations of Single Wall Carbon Nanotubes: Density Functional  
Tight-Binding Molecular Dynamics”  
The 6<sup>th</sup> symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Nov. 29, 2008.

## Yoshiko OKAMOTO

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

### 1. Summary of the research of the year

#### QM/MD Molecular Dynamics study concerning the states of transition metal catalysis during Single-walled carbon nanotube formation

In spite of more than a decade of scientific struggles, the formation mechanisms of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have not been fully understood yet. Meanwhile, their application spreads to various technologies such as electronic devices and novel materials, and the understanding of formation mechanisms is highly expected.

Until now, vapor-liquid-solid (VLS) model is considered to be the most possible candidate to explain their formation mechanisms, however, even within the scheme of this model, there still remains some controversies as to the diffusion of carbons (Is it surface/bulk diffusion? What is the driving force?), states of the transition metal catalysis (are they metal or carbide? Are they in liquid or in solid state?) etc. Some experimental observation suggests that they are in carbide [1,2], some suggests fluctuating crystals [3], while Harutyunyan et al. observed solid-liquid-solid transition during the SWCNTs growth [4], and concluded that liquid state is favored for the nanotube growth. However, there are strong arguments whether the catalyst can be in liquid state when its eutectic point is much higher than the reaction temperatures, and this large decrease in melting point ( $T_m$ ) of transition metal catalysts does not seem to be caused by cluster size effect [5].

We carried out mechanical molecular dynamic study of a system of transition metal (TM) catalysts (Co/Fe/Ni) with the existence of  $C_2$ , as well as the study of phase diagrams of Fe catalysts, in order to obtain some hints for the formation mechanisms of SWCNTs. QM/MD are carried out using self-consistent-charge (SCC) density functional tight-binding (DFTB) method developed by Frauenheim et al. [6,7,8]. In this report we will present main findings of the studies.

#### 1. Solid-Liquid-Solid transition of TM catalysts

We conducted DFTB simulations to study the states of TM catalysts during the carbon ring formations. Details of the simulation are as follows. Transition metal catalysts (Co/Fe/Ni) of 38 atoms (truncated octahedron, Fig.1) are placed in a cubic box of 40 Å a side. After annealing about 70ps, one or two  $C_2$  molecules are added every 3 to 30 ps. Simulations are continued until total of 110  $C_2$  are added. To realize the anti-bonding character and Fermi broadening, we introduced electric temperature ( $T_e$ ) of  $T_e=T_m$  and of 10,000K in the DFTB simulations. We present here the results of  $T_e=T_m$  case and adding rate of  $2C_2/3ps$ . Lindemann criteria [9] is used to analyze the status of TM clusters.

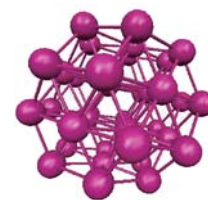


Fig.1 TM38 cluster (Truncated octahedron)

Ten trajectories of the same parameters were simulated. Results of different  $C_2$  adding rates are given below. In each case, carbon ring formations and ring condensations were observed for Fe and Ni clusters. However, in contrast to Ni and Fe clusters, maximum of several rings are observed to be created on Co clusters.

### (1) Ring formation statistics

Ring formation statistics are given in Fig.2. Usually, on Fe and Ni clusters, more than 10-30 rings are found to be formed. Ring condensation starts at about 100ps, after about 60  $C_2$  are added in the system. At higher temperatures, this ring condensation can start earlier, because of the high diffusion rate of carbon atoms on the TM clusters. Co clusters form only carbides, only up to several rings are observed to be formed.

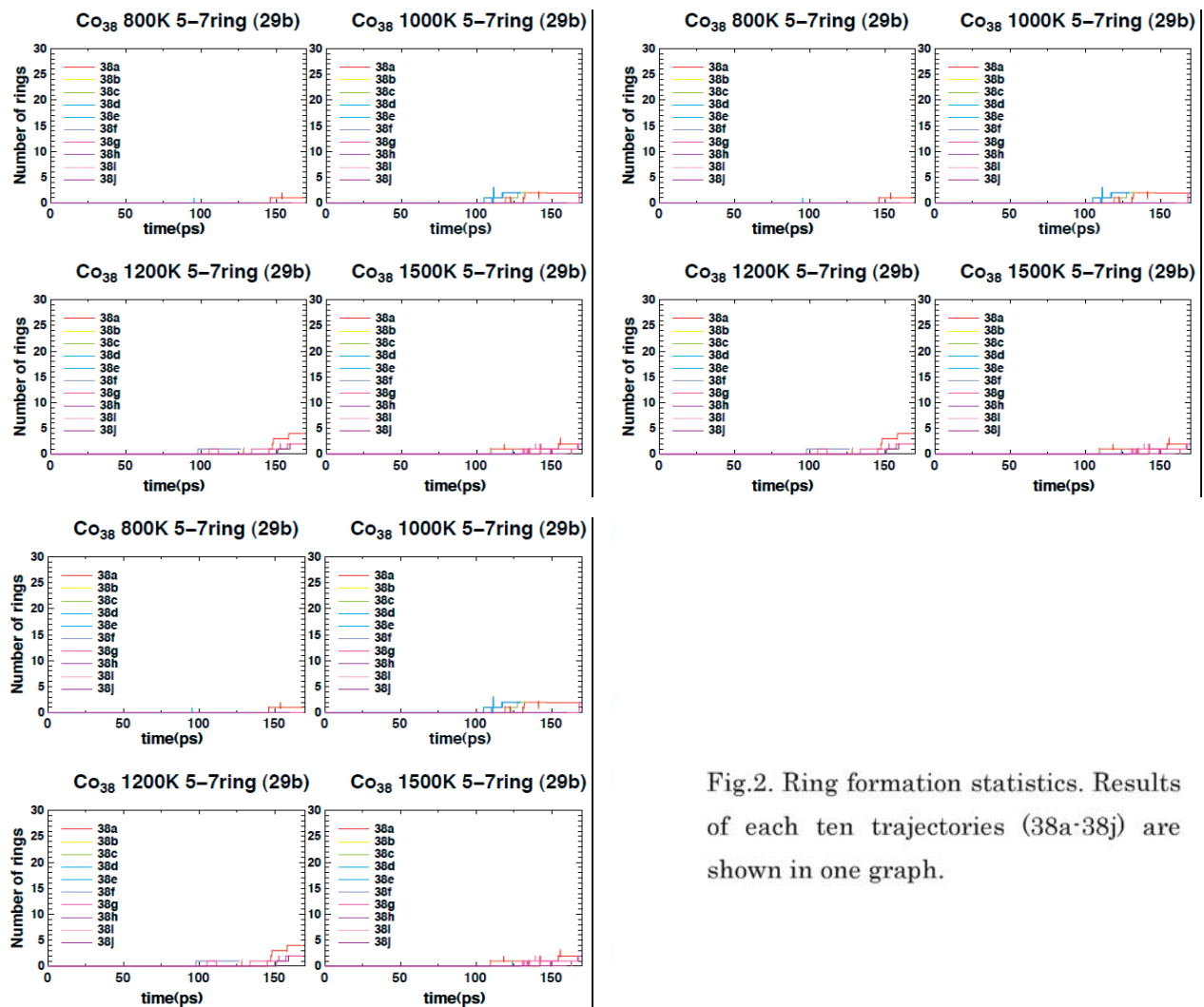


Fig.2. Ring formation statistics. Results of each ten trajectories (38a-38j) are shown in one graph.

### (2) Time variations of Lindemann index and correlation between ring formations

In Fig.3 we present the Lindemann index obtained from the snapshots from several time slots. Since Lindemann index depends on the number of sampling point, it should be obtained from several time slots in order to ensure that it has sufficient sampling points to obtain the stable value. In Fig.3, we arranged the figures in the way that the Lindemann index at each time slots almost corresponds to the time in the above figures. Usually Lindemann index of 0.1 indicates high mobility of the atoms. The results suggest that as

more carbon atoms are added, initially Fe/Ni atoms start to show higher mobility until the encapsulation of the catalysts by the carbon atoms. As the encapsulation of TM catalysts occurs, the mobility of the transition metals goes down. These results show exactly the same tendencies as in the Harutyunyan's experiments. This solid-liquid-solid transition of the catalyst metals might be the ground for the contradicting observations by many experimentalists. Actually, these  $C_2$  adding rate are found to be too high in order to form a nanotube, our study with lower adding rate show similar tendencies in the time variations of Lindemann index.

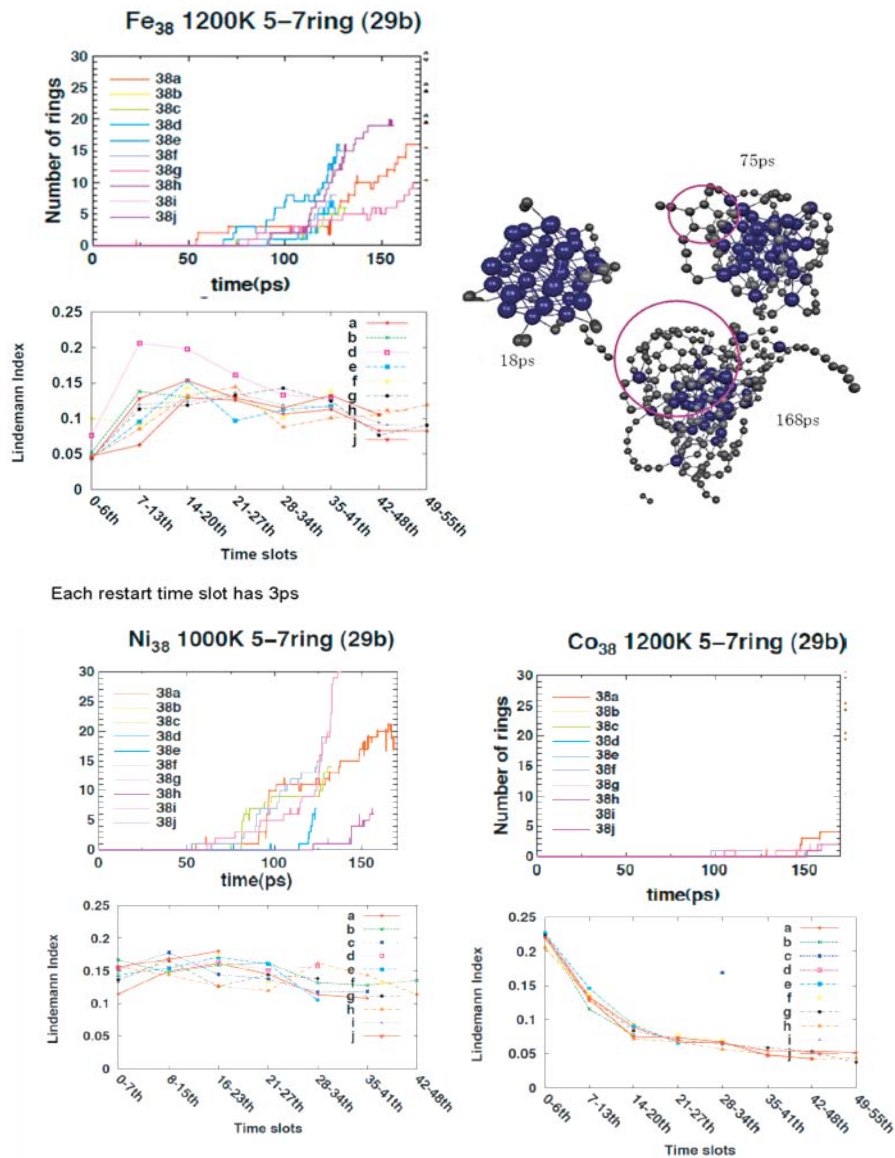


Fig.3. Graphs show time variations of Lindemann indices of each metal. For Fe/Ni clusters, at the beginning, as more carbons are added, Lindemann index becomes larger and TM atoms have higher mobility, like in liquid. After the encapsulation of the cluster, value of the index becomes smaller and TM clusters turn to be in solid states. Co seems to have completely different characters. Top right figures show representative snapshots of one trajectory of Fe cluster at various times.



## 2. New phase diagrams of Fe cluster.

As in the Harutyunyan's experiments, catalysts in liquid state are observed in many experiments. However, the significant decrease of melting temperatures of these clusters has not been successfully explained by their size effect. Some discussed the possibility of lowering of the melting point by carbon existence.

In many experiments, cementite iron is observed, but in some experiments, they observe high C concentration on the catalysts up to 60%. Phase diagram of iron which is widely accepted show cementite iron as the highest C concentrated complex. Jiang et al. recently suggested a new phase diagram of Fe-C complex, which has another eutectic point and discussed that the formation of SWCNTs can be explained by this phase diagram [5]. This new phase diagram might solve some controversial questions concerning the states of TM catalysts, however, it have been never validated.

Here, we show the result of QM/MD studies on the melting points of small Fe cluster at various C concentrations. The simulation method is as follows. We prepared a Fe cluster of 70 atoms. Of those 70 atoms, some numbers of Fe atoms are replaced with C atoms randomly to prepare a cluster of  $\text{Fe}_{70-x}\text{C}_x$ . These clusters are annealed for about 48ps, and simulated up to 178 ps at various temperatures. Lindemann indices of these  $\text{Fe}_{70-x}\text{C}_x$  clusters were examined at various temperatures, and melting point  $T_m$  was determined as the temperatures where Lindemann index equals 0.2. Nose-Hoover chain thermostat was used to control the temperature during the simulations. Obtained phase diagram of Fe cluster is given in Fig.5. As is obvious from

the Fig.5, as the Fe has more carbon concentration than cementite iron ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), which is about 7 weight %, we see dramatic decrease in the melting point, by 100-300 degrees. These decreases are much larger than the decrease of melting point caused by cluster size effect, and seem to explain the liquid state of Fe catalyst during the nanotube formation.

In Fig.5, we see somewhat like another eutectic point, which also support the Jiang's suggestion that segregation of graphitic structure can be explained by this eutectic point. The phase diagrams of Ni and Co clusters are now under simulation. In the future, we need to check Jiang's other two suggestions concerning the driving force of C and rate limiting step.

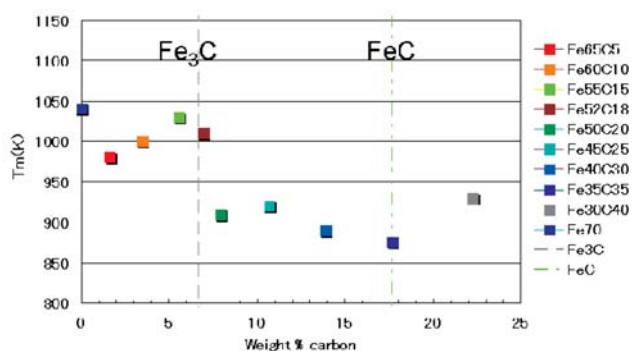


Fig.5. Fe-C phase diagram obtained by QM/MD simulations.

## References

- [1] Sharper et al. Journal of Catalysis 222 (2004) 250–254
- [2] Lin et al. Nano Letters, Vol.6, No.3, 449-452, 2006
- [3] Yoshida et al. Nano Lett. 2008;8(7):2082–6.
- [4] Harutyunyan et al. A. R. Harutyunyan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 163120 (2007).

- [5] Ding et al. *Phys. Rev. B* 2004  
 [6] Porezag et al., *Phys. Rev. B* 1995, *51*, 12947-12957.  
 [7] Frauenheim et al., *J. Phys.: Cond. Mat* 14 (2002) 3015  
 [8] Elstner et al., *Phys. Rev. B* 58, 7260 (1998)  
 [9] Lindemann, E. A., *Phys. Z.* 1910, *11*, 609.  
 [10] Jiang et al., *J. Nanosci. Nanotech.* 7, 1494 (2007)

## 2. Original papers

- [1] Ohta, Y.; Irle, S.; Okamoto, Y.; Morokuma, K.,  
 Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations. *ACS NANO* 2008, *2*, 1437-1444  
 [2] Ohta, Y.; Okamoto, Y.; Irle, S.; Morokuma, K.,  
 Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster. *Carbon* 2009, in press  
 [3] Ohta, Y.; Okamoto, Y.; Irle, S.; Morokuma, K.,  
 Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* 2009, in press  
 [4] Ohta, Y.; Okamoto, Y.; Irle, S.; Morokuma, K.,  
 Temperature Dependence of Iron-Catalyzed Continued Single-Walled Carbon Nanotube Growth Rates: Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, *113* (1), 159-169.

## 3. Presentation at academic conferences

- (1) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta,, Stephan Irle, Keiji Morokuma  
 “Theoretical Study on the roles of transition metal (Fe/Ni/Co) catalyst clusters at the early stage of Single-Walled Carbon nanotube formation”  
 Molecular Science Symposium, Fukuoka, Sep., 2008  
 (2) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta,, Stephan Irle, Keiji Morokuma  
 “**Quantum chemical molecular dynamics studies on the formation mechanism of single-walled carbon nanotubes during initial stages**”  
 Fukui Symposium, Kyoto, Dec, 2008  
 (3) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta,, Stephan Irle, Keiji Morokuma  
 Theoretical Study on the roles of transition metal (Fe/Ni/Co) catalyst clusters at the early stage of Single-Walled Carbon nanotube formation, Hirao Symposium, Tokyo, Mar., 2009

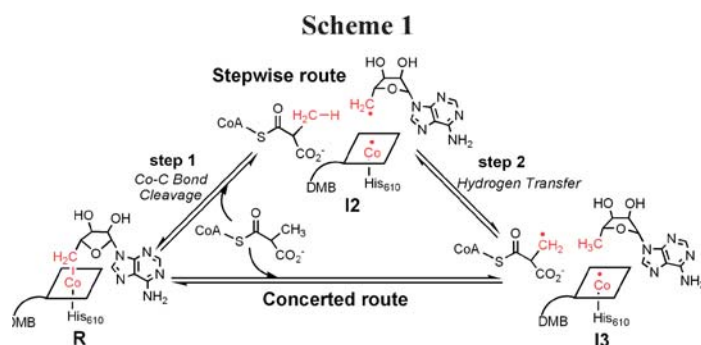
## Xin LI

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

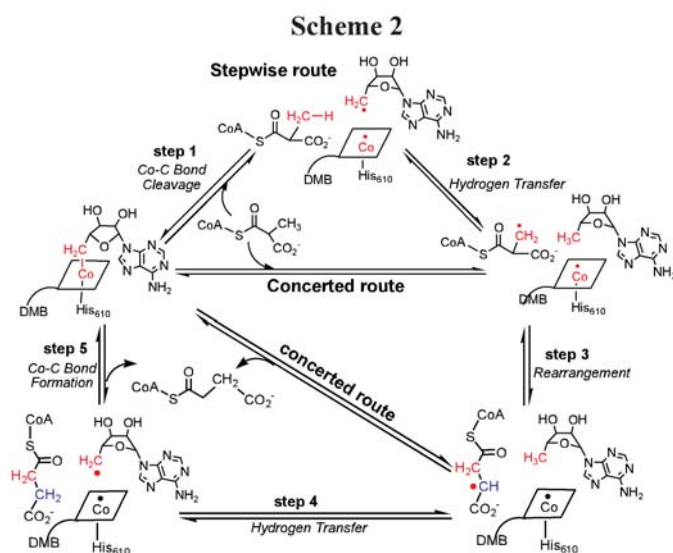
### 1. Summary of the research of the year

#### Radical Reaction Mechanism in B<sub>12</sub>-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase

Considerable protein effect on the homolytic Co-C bond cleavage to form 5'-deoxyadenosyl (Ado) radical and cob(II)alamin, and the subsequent hydrogen transfer from the methylmalonyl-CoA substrate to the Ado radical in the methylmalonyl-CoA mutase (MMCM) have been extensively studied by DFT and ONIOM(DFT:MM) methods. Several quantum models have been used to systematically study the protein effect. The calculations have shown that the Co-C bond dissociation energy is very much reduced in the protein, compared to that in the gas phase. The large protein effect can be decomposed into the cage effect, the effect of coenzyme geometrical distortion, and the protein MM effect. The largest contributor is the MM effect, which mainly consists of the interaction of the QM part of the coenzyme with the MM part of the coenzyme and the surrounding residues. Particularly, Glu370 plays an important role in the Co-C bond cleavage process. These effects tremendously enhance the stability of the Co-C bond cleavage state in the protein. The initial Co-C bond cleavage and the subsequent hydrogen transfer were found to occur in a stepwise manner in the protein, although the concerted pathway for the Co-C bond cleavage coupled with the hydrogen transfer is more favored in the gas phase (Scheme 1). The assumed concerted transition state in the protein has more deformation of the coenzyme and the substrate, and has less interaction with the protein than the stepwise route.

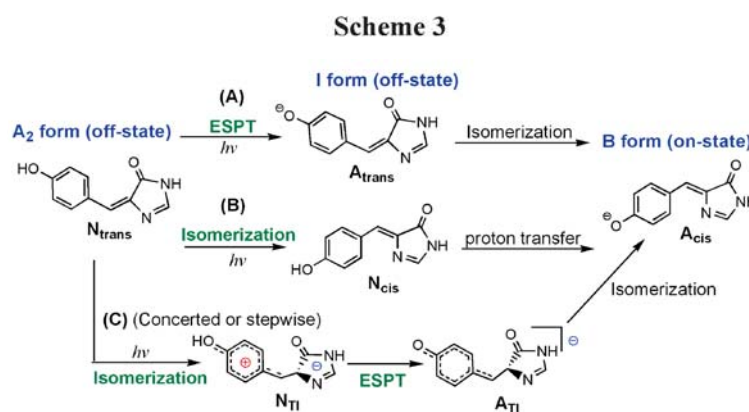


The overall reaction consists of the homolytic Co-C bond dissociation of AdoCbl, hydrogen transfer from the methylmalonyl-CoA substrate, 1,2-rearrangement, hydrogen transfer to the succinyl-CoA radical and the Co-C bond formation. These calculations show that the protein effect on the Co-C bond dissociation is significant and, thus, the reaction barrier for the dissociation is largely reduced by the protein. The Co-C bond cleavage and hydrogen transfer steps leading to the substrate radical occur in a stepwise manner in the protein, although the concerted pathway for the Co-C bond cleavage and hydrogen transfer is a little more favorable in the gas phase. The 1,2-rearrangement of the substrate radical to give a more stable secondary carbon-center succinyl-CoA radical occurs via intramolecular addition-elimination pathway in the gas phase and in the protein. Then, the second hydrogen transfer to the succinyl-CoA radical takes place with a low-energy transition state. Finally, the Co-C bond formation, which is also influenced by the protein considerably, completes the full enzymatic cycle.



## Reversibly Photoswitchable Fluorescent Protein: Dronpa

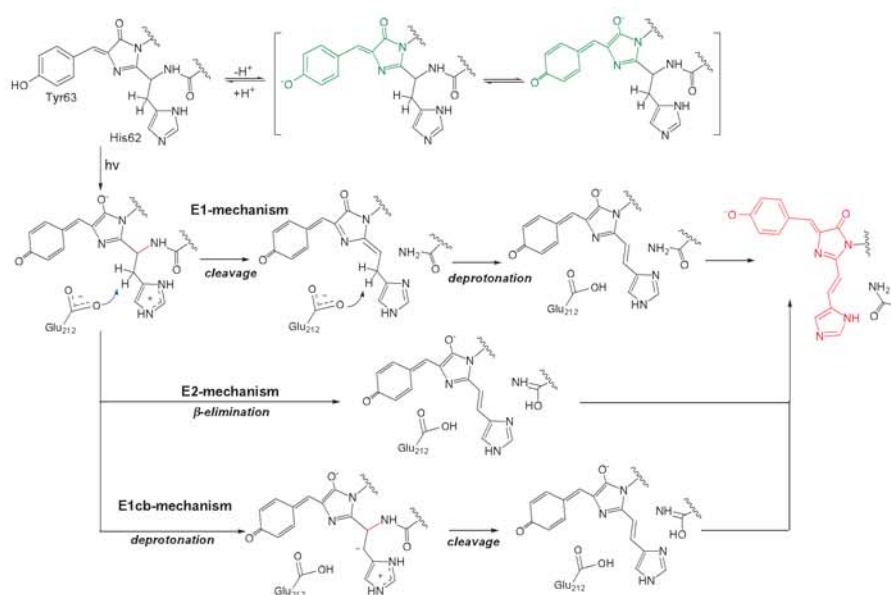
A GFP-like fluorescent protein, Dronpa, which was engineered from a coral Pectiniidae, was found to display perfect photochromic properties; the fluorescent “on”-state and non-fluorescent “off”-state of Dronpa can be reversibly switched by irradiation of two different wavelengths of light. To understand the detailed mechanism of the reversibly photoswitching process at the atomic level, we performed QM and ONIOM(QM:MM) calculations to study the nature of the proposed on-state and off-state. Several high-level QM methods (TD-B3LYP, CASSCF, CASPT2 and SAC-CI) were employed to compute the vertical absorption and emission energies in the gas-phase for four different protonation states as well as two conformations. The vertical absorption and emission energies of the on- and off-states in the proteins were further studied by the ONIOM(QM:MM) calculations. The ONIOM calculations on the absorption and emission suggest the neutral *trans* form is the off-state and the anionic *cis* form is the on-state. The dominant protonation states of the on- and off-states are also supported by protonation probability calculations via Poisson-Boltzmann electrostatics and Monte-Carlo sampling. Moreover, the local protein environments, particularly Ser142, were found to influence protonation states of the chromophore. To explain the observed KIE and *cis-trans* isomerization of the chromophore in the crystal structures, we proposed another possible reaction mechanism for the photoactivation process in Dronpa (pathway C in Scheme 3)



### Irreversible Photoconversion Fluorescent Protein: Kaede

The ONIOM(QM:MM) method has been performed to study the photo-induced peptide cleavage and the green-to-red conversion of fluorescent protein Kaede. Three pathways involving the cleavage of the peptide backbone between the  $\alpha$ -nitrogen and the  $\alpha$ -carbon at His62, as well as the proton absorption from  $\beta$ -carbon by Glu212 have been investigated, namely, E1, E1cb, and E2 (Scheme 4). The stepwise E1 mechanism (the peptide cleavage occurs first, followed by the deprotonation process) is calculated to be comparable to the E1cb mechanism (the deprotonation step before the C-N bond cleavage). The E2-type  $\beta$ -elimination transition state, i.e. the concerted deprotonation and peptide backbone cleavage can not be located. The 2D ONIOM PES scan showed that E2-type mechanism is energetically unfavorable than the others. The reasonable choices of the QM model and method (mechanic embedding or electronic embedding) in ONIOM(QM:MM) calculations have also been explored in this study. Our calculations suggest that the large QM model including key charged groups in the active site is very important in the investigation of the conversion mechanism. The small QM model can not give reliable results even if employing ONIOM-EE scheme. Moreover, the absorptions of the green and red chromophores, as well as the two chromophores in their corresponding proteins have been calculated.

Scheme 4



## 2. Original papers

(1) Xin Li, Lung Wa Chung, Piotr Paneth and Keiji Morokuma “DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on Co-C Bond Cleavage and Hydrogen Transfer in B<sub>12</sub>-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase. Stepwise or Concerted Mechanism?” J. Am. Chem. Soc. 131, 5115-5125 (2009).

(2) Xin Li, Lung Wa Chung, Hideaki Mizuno, Atsushi Miyawaki and Keiji Morokuma “A Theoretical Study on the Nature of On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman” (in revision).

## 3. Presentation at academic conferences

(1). Xin Li, Lung Wa Chung, Piotr Paneth, and Keiji Morokuma, “DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on Enzymatic Mechanism in B<sub>12</sub>-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase”, American Chemical Society 237th National Meeting, Salt Lake City, Utah, March 2009.

(2). Xin Li, Lung Wa Chung, Atsushi Miyawaki, and Keiji Morokuma, “A Theoretical Study on the Nature of On- and Off-States of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa”, American Chemical Society 237th National Meeting, Salt Lake City, Utah, March 2009.

## Pavel V. AVRAMOV

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(To 25 Dec. 2008)

### 1. Theoretical study of atomic and electronic structure of complex silicon and carbon based nanostructures

Er-doped silicon in different forms has been attracting much interest because of its potential application as an efficient semiconductor light emitter. From the technological point of view, Er-doped nanocrystalline silicon (*nc*-Si) embedded into silica (*nc*-Si:Er/SiO<sub>2</sub>, with effective *nc*-Si core sizes 1.5-5 nm) in particular is a very promising material to produce semiconductor light emitter devices. The analysis of the experimental spectroscopic data implies that each Er ion is included in one *nc*-Si quantum dot of 1.5–5 nm size, and does not form covalent Er-O chemical bonds with the silica environment. The most probable interpretation of these facts is that erbium penetrates into the hollows of *nc*-Si, which is covered outside by silica; yet the precise atomic structure of such Er-*nc*-Si/SiO<sub>2</sub> conglomerates is experimentally entirely unknown. In this work, we used first principles DFT and *ab initio* second order Møller-Plesset perturbational theory (MP2) to calculate electronic structure and energetic stability of the erbium-doped Goldberg-type silicon quantum dots.

The perfect symmetries of parent GQDs are determined by the inner Si<sub>20+k</sub> cores. For example, the icosahedral dot Si<sub>20</sub>Si<sub>80</sub>H<sub>60</sub> with one <111> external layer has a dodecahedral Si<sub>20</sub> core. Larger dots can be made by adding external silicon layers to the inner silicon core. Electronic structure calculations have shown that the first members (Si<sub>20</sub>Si<sub>80</sub>H<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>), Si<sub>24</sub>Si<sub>96</sub>H<sub>72</sub> (D<sub>6d</sub>), Si<sub>26</sub>Si<sub>104</sub>H<sub>78</sub> (D<sub>3h</sub>), and Si<sub>28</sub>Si<sub>112</sub>H<sub>84</sub> (T<sub>d</sub>)) of the GQD family are energetically preferable among all possible silicon quantum dots with effective size up to 3-5 nm. To model erbium doped GQDs we calculated the molecular and electronic structure of the endohedral complexes Er@GQD of erbium ions encapsulated within *nc*-Si Goldberg quantum dots Si<sub>20</sub>Si<sub>80</sub>H<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>), Si<sub>24</sub>Si<sub>96</sub>H<sub>72</sub> (D<sub>6d</sub>), Si<sub>26</sub>Si<sub>104</sub>H<sub>78</sub> (D<sub>3h</sub>) and Si<sub>28</sub>Si<sub>112</sub>H<sub>84</sub> (T<sub>d</sub>), (the symmetries of the inner cores are shown in parentheses, Fig. 1), with surface dangling bonds being saturated by hydrogen atoms. All parent Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> Goldberg-type silicon quantum dots display high energetic stability at all PP PAW, B3LYP/3-21G\* and MP2/3-21G\* levels of theory with similar cohesion energies  $E_{\text{coh}}^{\text{Si}} = (E_{\text{tot}}^{\text{GQD}} - mE_{\text{bond}}^{\text{H}} - nE^{\text{Si}}) / n$  of the silicon atoms, where  $E_{\text{tot}}^{\text{GQD}}$  is the total energy of a Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub>

quantum dot,  $E^{\text{Si}}$  is the total energy of the free silicon atom in its <sup>3</sup>P electronic ground state at the corresponding level of theory, and  $E_{\text{bond}}^{\text{H}}$  is the energy of a hydrogen atom in the SiH<sub>4</sub> molecule ( $E_{\text{bond}}^{\text{H}} = (E_{\text{tot}}^{\text{SiH}_4} - E^{\text{Si}}) / 4$ ).

Actually, the silicon cohesion energy is the binding energy per silicon atom, and for all GQDs it is approximately equal to -86, -101 and -122 kcal/mol at the PP PAW, B3LYP/3-21G\* and MP2/3-21G\* levels, respectively.

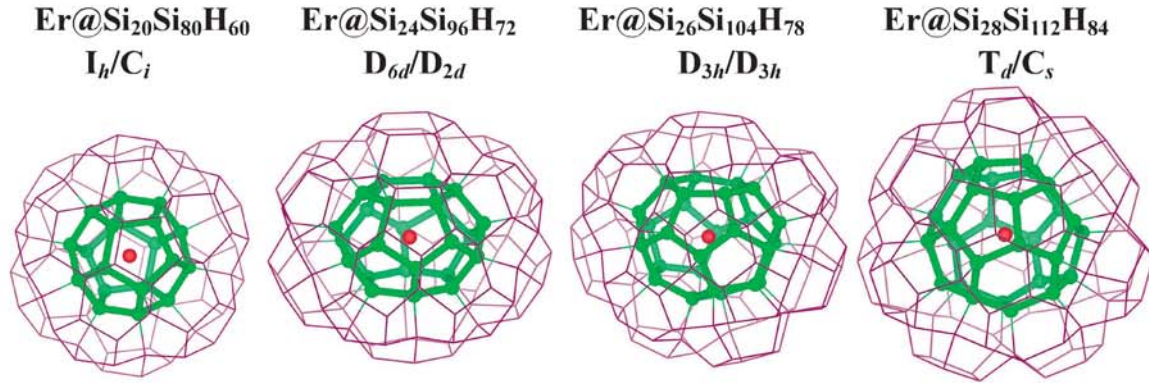
Electron correlations within the Er 4*f*-shell of all endohedral complexes lead to a distortion of the silicon cages with significant symmetry lowering. The Er ion always occupies the center of mass of the clusters (Fig.). For all Er-doped quantum dots, the B3LYP calculations predict either repulsive (22.1 kcal/mol) or small attractive

$E_{\text{coh}}^{\text{Er}}$  (-3.3 kcal/mol) cohesion energies for the erbium ions, which is determined as

$$E_{\text{coh}}^{\text{Er}} = E_{\text{tot}}^{\text{Er@GQD}} - E_{\text{tot}}^{\text{GQD}} - E_{\text{tot}}^{\text{Er}}, \text{ where } E_{\text{tot}}^{\text{Er@GQD}} \text{ is the total energy of the Er@GQD complex (Table 1) and } E_{\text{tot}}^{\text{Er}}$$

is total energy of Er atom. All  $E_{\text{coh}}^{\text{Er}}$  values were calculated taking into account the basis set superposition error (BSSE).





**Fig.** Structures of Er-doped silicon quantum dots (optimized with PP PAW). Hydrogen atoms are hidden, the inner silicon core is represented by green sticks, the outer silicon atoms are purple; Er is red. The symmetry (point group) is shown for the inner core Si<sub>20</sub>-Si<sub>28</sub>, followed after a slash with the point group for the whole system.

The difference between erbium cohesion energies  $\sim 100$  kcal/mol (4.3 eV) at B3LYP (without SEC) and PP PAW (with SEC) levels of theory (Table 1) is on the same order as the Hubbard  $U$  constant (6.2 eV) typically applied in the LDA+ $U$  method.<sup>32,33</sup> In other words, SEC determines the large binding energies of the erbium ions in the central hollows of Goldberg-type quantum dots.

Direct inclusion of dynamical electronic correlations using MP2 theory for the Hartree-Fock (HF) ground state Er  $4f^{12}$  reference configuration leads to very negative  $E_{\text{coh}}^{\text{Er}}$  values (-131.6 and -145.1 kcal/mol for Er@Si<sub>100</sub>H<sub>60</sub> and Er@Si<sub>120</sub>H<sub>72</sub> systems, respectively, Table 1), while the approximate treatment of SEC effects in the PP PAW method leads to significantly smaller  $E_{\text{coh}}^{\text{Er}}$  values (the erbium cohesion energies vary from -76.4 kcal/mol for Er@Si<sub>100</sub>H<sub>60</sub> to -49.1 kcal/mol for Er@Si<sub>140</sub>H<sub>78</sub>).

The experimental data (see, for example,<sup>1</sup>) as well as preliminary CASSCF calculations of small Er/Si <sub>$n$</sub> H <sub>$m$</sub>  clusters clearly demonstrate the single configuration nature of the Er/Si system wave functions corresponding to the Er  $4f^{11}$  configuration. The insertion of Er inside the GQDs slightly decreases (approximately by 0.1) the weight of the reference HF wave function in MP2 for the Er@GQD systems, indicating the mainly single-configuration nature of wave functions of Er/Si <sub>$n$</sub> H <sub>$m$</sub>  systems. In other words, in MP2 the reference configuration is Er  $4f^{12}$  (partial Mulliken population of the Er  $4f$  states is approximately 11.9 electrons) with small electron transfer to the ligand subspace.

Experimentally observed Er-doped Si light emitters correspond to the Goldberg quantum dots with an Er atom occupying their central hollow (the I <sub>$h$</sub>  variety like Er@Si<sub>20</sub>Si<sub>80</sub> is the mostly likely candidate; also, a larger GQD may be formed in experiment). The Er  $4f$ -shell is clearly affected by strong electron correlations. The stability is determined by the strong electron correlations caused by dynamical correlations within Er  $4f$ -shell coupled with Si  $3p$  subbands, which can be taken into account using the MP2 theory and to some degree in PP PAW where one Er  $4f$  electron is excited from the Er  $4f^{12}$  shell to the valence Er  $5d$  shell. The theoretical analysis presented in this work elucidating the properties of the experimentally manufactured Er-doped light emitters creates the basis for the potential design of new materials with desired optical and magnetic properties.

The quantum confinement effect (QCE) of the linear junctions of silicon icosahedral quantum dots (IQD) and pentagonal nanowires (PNW) was studied using the ab initio DFT and semiempirical AM1 schemes. The formation of complex IQD/PNW structures leads to the localization of the HOMO and LUMO states at different parts of the objects and in pronounced blue shift of the band gap with breakdown of typical QCE. The simple one-electron single-dimensional Schrödinger equation is proposed for description and explanation of the unconventional quantum confinement behavior of silicon IQD/PNW systems. Based on the theoretical models the experimentally discovered deviations from typical QCE for nanocrystalline silicon have been explained.

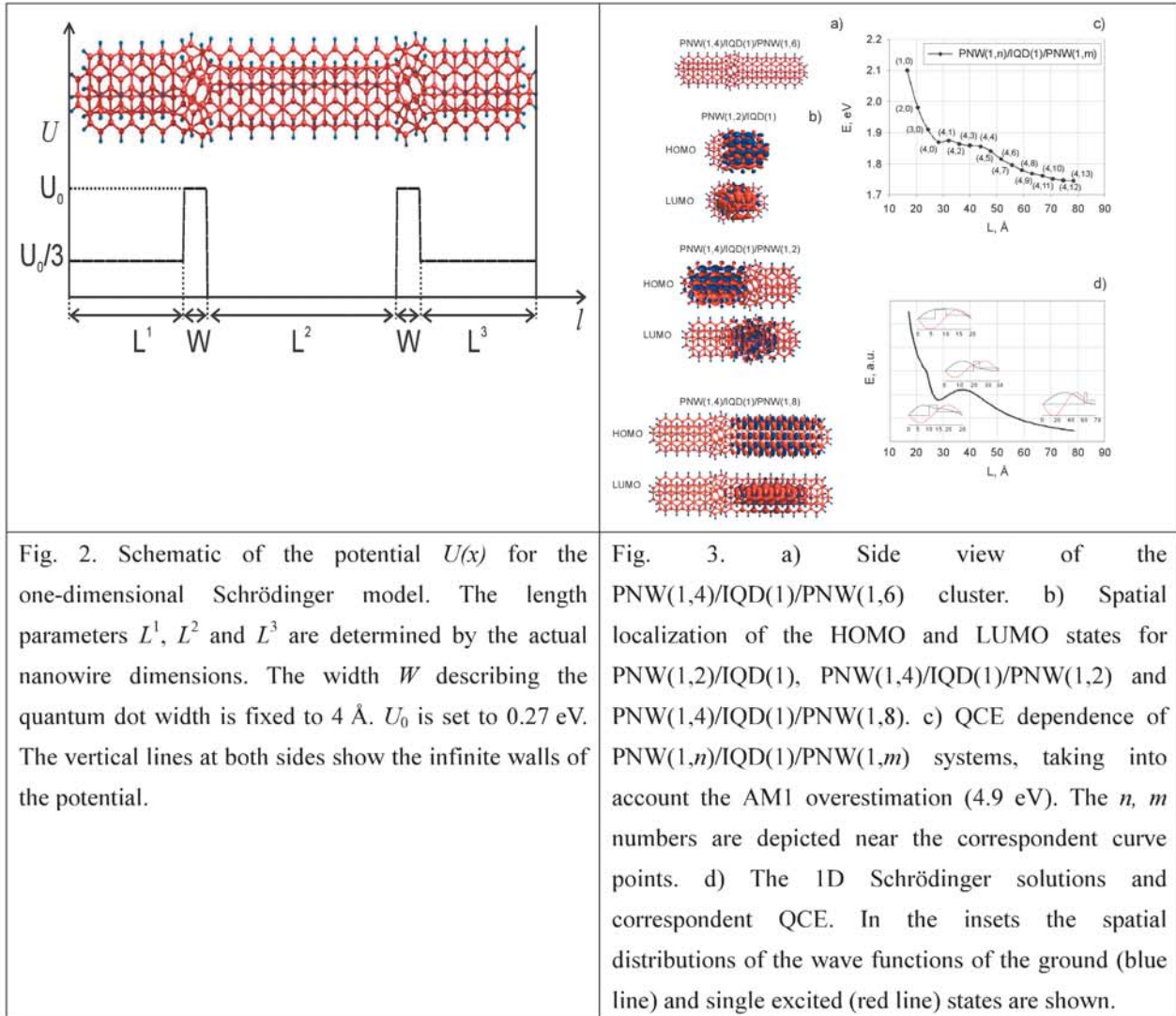
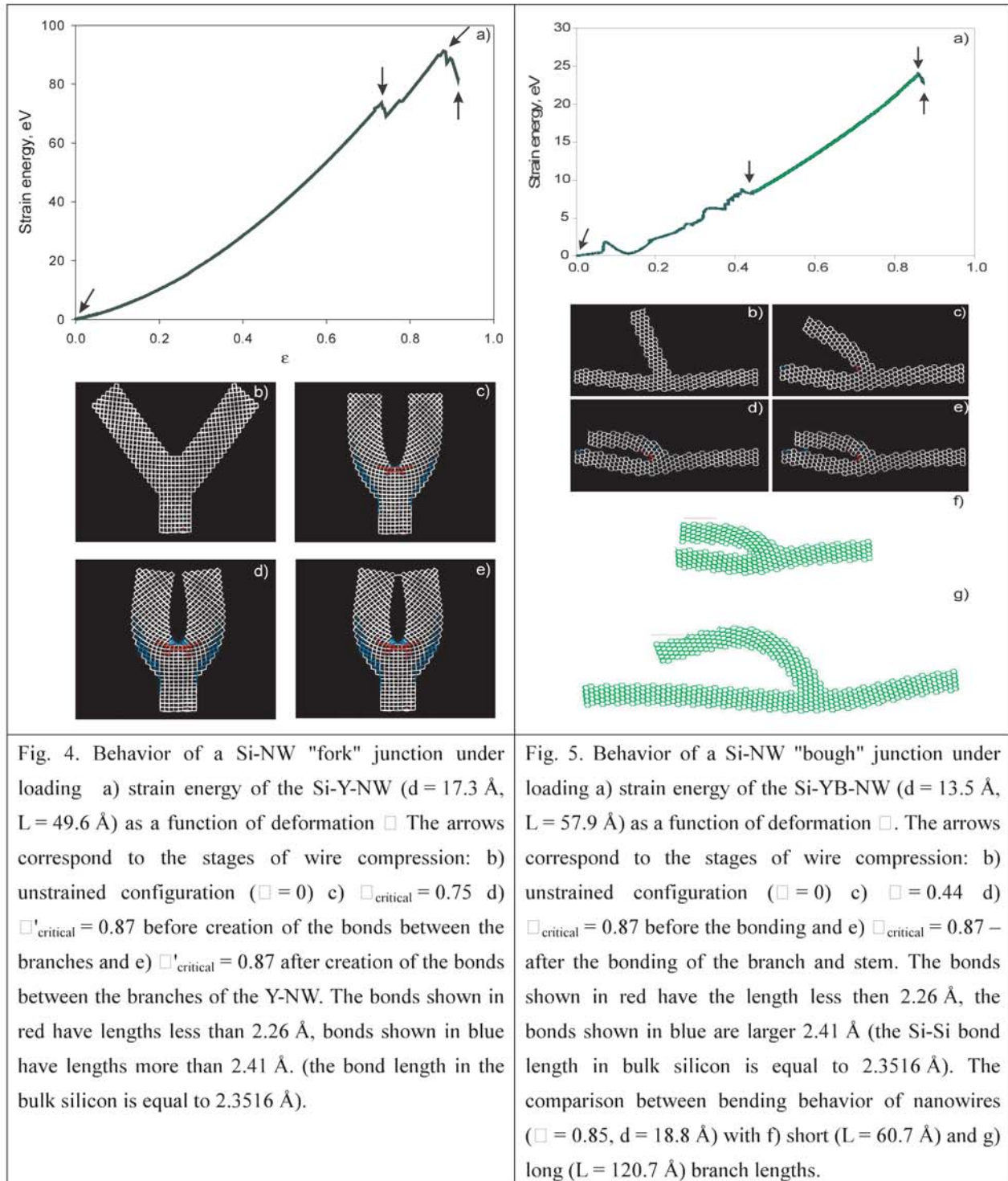


Fig. 2. Schematic of the potential  $U(x)$  for the one-dimensional Schrödinger model. The length parameters  $L^1$ ,  $L^2$  and  $L^3$  are determined by the actual nanowire dimensions. The width  $W$  describing the quantum dot width is fixed to 4 Å.  $U_0$  is set to 0.27 eV. The vertical lines at both sides show the infinite walls of the potential.

Fig. 3. a) Side view of the PNW(1,4)/IQD(1)/PNW(1,6) cluster. b) Spatial localization of the HOMO and LUMO states for PNW(1,2)/IQD(1), PNW(1,4)/IQD(1)/PNW(1,2) and PNW(1,4)/IQD(1)/PNW(1,8). c) QCE dependence of PNW(1, $n$ )/IQD(1)/PNW(1, $m$ ) systems, taking into account the AM1 overestimation (4.9 eV). The  $n$ ,  $m$  numbers are depicted near the correspondent curve points. d) The 1D Schrödinger solutions and correspondent QCE. In the insets the spatial distributions of the wave functions of the ground (blue line) and single excited (red line) states are shown.

The atomic structure and elastic properties of Y-silicon nanowire junctions of fork- and bough-types were theoretically studied and effective Young modules were calculated using the Tersoff interatomic potential. It was shown that boundary effects at junctions of different parts determine the mechanical properties of the nanostructures. In the final stages of bending, new bonds between different parts of the Y-shaped wires are formed. It was found that the stiffness of the nanowires considered can be compared with the stiffness of carbon nanotube Y-junctions.



## 2. Original papers

1. Sorokin P.B., Avramov P.V., Chernozatonskii L.A., Fedorov D.G., Ovchinnikov S.G., Atypical Quantum Confinement Effect in Silicon Nanowires, *J. Phys. Chem. A*, 112, 9955–9964 (2008).
2. Avramov P.V, Fedorov D.G., Irlle S., Kuzubov A.A., Morokuma K., Strong Electron Correlations Determine

Energetic Stability and Electronic Properties of Er-doped Goldberg-type Silicon Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.*, submitted (2009).

3. Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin A.G., Avramov P.V., Fedorov A.S., Chernozatonskii L.A. Theoretical Study of Atomic Structure and Elastic Properties of Branched Silicon Nanowires, submitted to *JPCC* (2008).

### 3. Presentation at academic conferences

1. Pavel V. Avramov, Computational Design of Novel Nanoscale Silicon and Carbon Clusters: From Basic Science to Fascinating Art, Computation Science Workshop 2008, Tsukuba, Japan, December 8-10, 2008. Invited lecture.

## Safwat ABDEL-AZEIM

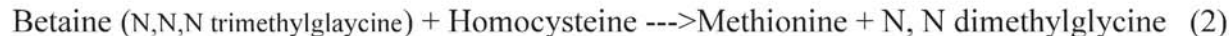
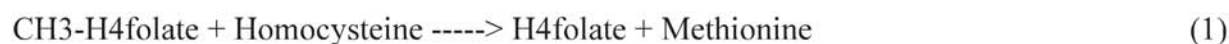
JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(From 9 Oct. 2008)

### 1) The summary of the research of the year

#### Homocysteine activation by methyltransferase enzymes.

The process of homocysteine (Hcy) activation is a crucial step in the synthesis of methionine. Three different types of metalloenzyme catalyze the transfer of methyl group to (Hcy) to produce methionine: 1) Cobalamin-dependent Methionine synthase (MetH), 2) cobalamin-independent Methionine synthase (MetE), both enzymes catalyze the transfer of methyl from tetrahydrofolate to Hcy (Banerjee and Matthews 1990, FASEB J., 4, 1450) eq. 1. The third one is the Betaine-Hcy Methyltransferase (BHM) which uses betaine (tri-methylglycine) as a methyl donor eq. 2.



The three enzymes require zinc for activation and binding of Hcy. MetH and BHM enzymes share the overall scaffold of the Hcy binding domain and also they share the metal ligands (Cys)<sub>3</sub>OZn: in case of MetH the oxygen donor is asparagin residue and is tyrosine in case of BHM. While MetE does not share any detectable sequence similarity with MetH and BHM furthermore the active site lies between the tops of the two (β $\alpha$ )<sub>8</sub> barrels domains and the metal ligands are Cys<sub>2</sub>HisGluZn.

Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of native MetE and MetH confirmed that Zn ions switched from ZnS<sub>2</sub>NO and ZnS<sub>3</sub>O to ZnS<sub>3</sub>N and ZnS<sub>4</sub> for MetE and MetH ligation state respectively upon Hcy binding. (Pearson et al. 1998, J. Am. Chem. Soc., 120, 8410, and 2001 Biochem., 40, 989).

In MetH and MetE, Hcy binds at the face of the metal opposite to the oxygen-donor ligand, which moves away from the zinc in the binary Enzyme.Hcy complex. In BHM Hcy and oxygen-donor are in the same side.

Based on the available pdb structures, M. Koutmos et al 2008, Proc Natl Acad Sci U S A. 105, 3286, proposed large zinc displacement in the catalytic cycles of both MetE and MetH, resulting in inversion of metal geometry as Hcy binds and displaces away the oxygen-donor ligand from the protein. They also interpreted the pdb structure 1XDJ of MetE enzyme which was obtained under acidic conditions (PH=5.2) is the possible transition-state mimic structure. In this structure the Zn coordination is a distorted trigonal–bipyramidal with Zn positioned approximately halfway between Glu642 and Hcy.

The objective of this project is to investigate the process of Zn displaces from the oxygen-donor ligand to Hcy-bound state and explain the different role of the three enzymes.

We have adopted the same calculation protocol in the three enzymes with certain modifications in each case as necessary. Here is the general protocol in case of MetH and the modifications will be cited else where in the text. Firstly calculations were performed in the gas and PCM environments using model of the active site. In this model the three cysteines residues modeled as methylthiolates, asparagin as acetamid and homocysteine as ethylthiolate. The initial structure for these calculations was taken from the pdb structure 3BOF (the MetH enzyme in the substrate-bound state). The geometry optimization of the stationary points was performed at DFT (B3LYP/6-31G\*) level of calculation. Gaussian 03 was used to do the DFT and ONIOM calculations. Relaxed scan was performed along the reactional vibrational mod to confirm that transition state connect the reactant and the product. The CPCM implicit model was used to simulate the water environment as it is implemented in G03. Hydrogen and missing heavy atoms were added to 3BOF pdb structure using HBUILD facility in CHARMM program. Molecular mechanic relaxation of the enzyme in explicit water box was carried out with fixing QM region (fixing QM part is necessary as molecular force field parameters are not appropriate to describe the metal-ligand interaction) to remove any clashes in the system. In the molecular mechanics calculations AMBER force field was used to be consistent with ONIOM method in which AMBER parameters are used for the MM molecular mechanical part. In ONIOM calculations the system divided into QM and MM parts, the QM part is the same of the active site model except in ONIOM calculation we include the entire substrate (homocysteine) see Fig 1. AMBER parameters of the substrate were constructed based on the methionine parameters which is very similar and RESP charges were calculated at HF (6-31G\*) level consisting with the general philosophy of AMBER force field.

The geometry optimization of the enzyme was carried out at ONIOM (B3LYP/6-31G\*: AMBER)-ME model level of calculations with fixing crystal waters except one molecule inside the active site. Further calculations were performed on the 3BOL pdb structure in which the substrate is absent and it is added by superposition with 3BOF structure followed by molecular mechanics relaxation.

#### A) MetH enzyme

The calculations on the active site model in gas phase and PCM model were performed to characterize the changes in the Zn coordination from the substrate-unbound state to the substrate-bound state. ONIOM calculations in the protein environment were performed to investigate the protein effect on the potential energy surface of Zn coordination switch. The active site model calculations found that the Zn-coordination switch is highly unfavorable in the gas phase passing with transition state of barrier around 36 kcal/mol and the reaction is endothermic (25 kcal/mol). While in the PCM model this barrier is dramatically decreased to 3.5 kcal/mol and the reaction became exothermic (-10 kcal/mol), these results are in very good agreement with the earlier studies done by Todor Dudev, and Carmay Lim 2002 *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 6759, which demonstrate the effect of the high dielectric constant in the stability of the Zn-S<sub>4</sub> complex. In the protein environment, the calculations were performed on two models A and B (model A in which the QM regions is exactly the same as the active site model but including entire Hcy, model B in which the QM region is exactly as the gas phase model) (see Fig. 1) the aim of model B calculations is to compare with the active site calculations). The calculations confirmed the barrier disappear and the reaction is highly drift toward the product with exthothermity of -28 and -31 kcal/mol in case of model A and model B respectively.

The decomposition of the ONIOM reaction energy into QM and MM contributions (QM=-15, MM=-13 for model A, and QM=-19.12, MM=-12.67 kcal/mol) showed that the enzyme environment stabilizes more the product complex than the reactant with the MM interaction. Moreover the QM contribution is larger than MM one by comparing the energy of the reactant and the product in gas and protein environment ( $\Delta E_{\text{gas-prot}}^{\text{R}} = -74.98$  and  $\Delta E_{\text{gas-prot}}^{\text{P}} = -36.13$  kcal/mol). It was found that enzyme constrains the reactant in a high energy state than the product which drives the reaction to the product. Our results do not support the experimental hypothesis stated that Zn displacement to Hcy-bound state passing by transition

state in which Zn is distorted trigonal bi-pyramid. Further calculations were performed on two pdb structures 3BOF and 3BOL in absence of Hcy and other calculations in which Hcy was replaced by water molecule. In case of absence of Hcy Zn resides in the reactant side and Zn-O (Asn) elongates by 0.1 Å. While in case of water molecule at Hcy position Zn displaces toward water and the ONIOM reaction energy is -23 kcal/mol. These calculations confirm that Zn dissociates quickly from Asn state to Hcy-bound state without barrier which is in good agreement with the experimental observation: at the physiological conditions MetH is always saturated with Hcy and the Experimental Michael's constant  $K_M$  of Hcy =  $0.8 \pm 5.9$   $\mu\text{M}$  which lies in the detection limit of the exp. method as the standard deviation explains that.

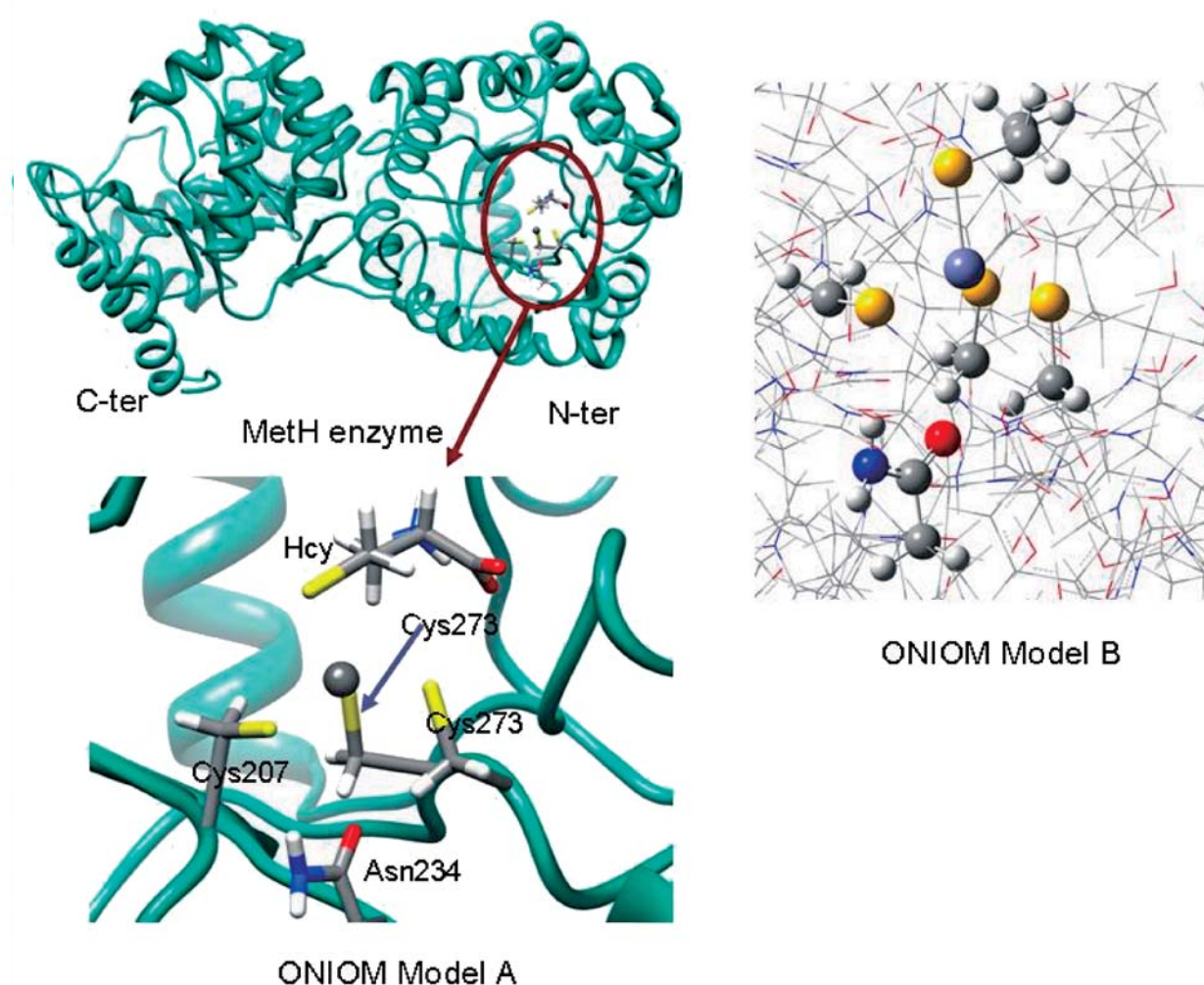


Fig .1: a) Overview of MetH enzyme and its active site in ONIOM model A and B.



## B) MetE enzyme.

The active site model performed in MetE enzyme showed the same pathway as MetH in the gas phase, firstly the Zn-Glu dissociates followed by addition of homocysteine with barrier of 30 kcal/mol. While in PCM environment MetH takes another path to bind Hcy: it takes SN2 mechanism passing with transition state of barrier 16 kcal/mol which is different from MetH. In MetH the reactions maintained the same mechanism but the solvent lowers the barrier substantially from 36 to 3.5 kcal/mol. This finding highlights some behavior differences that may explain the experimental differences observed of both enzymes.

ONIOM calculations on MetE enzyme showed that the enzyme keeps the SN2 pathway and the optimized transition state is very similar to the PCM one. Finding transition state explains the Zn active site geometry of the 1XDJ pdb structure, in which the Zn is in between Hcy and the glutamate. However the barrier of the Ts in the enzyme environment (47 kcal/mol) is higher than in PCM (16 kcal/mol), but the active site is solvent exposed therefore the solvent should affect the potential energy surface in the enzyme. The solvent contributions of the barrier and the reaction energy were estimated implicitly by using Poisson-Boltzmann equation using the focusing technique of grid spacing 0.7 Å of the coarse grid and 0.5 Å of the fine grid. The energy barrier was decreased from 47 kcal/mol to 24 kcal/mol (see Fig. 2) further refinement of these estimations will be carried out using tighter grid spacing of 0.3. The earlier results showed the importance of the solvent contributions therefore using explicit water molecules around the active site will be more realistic.

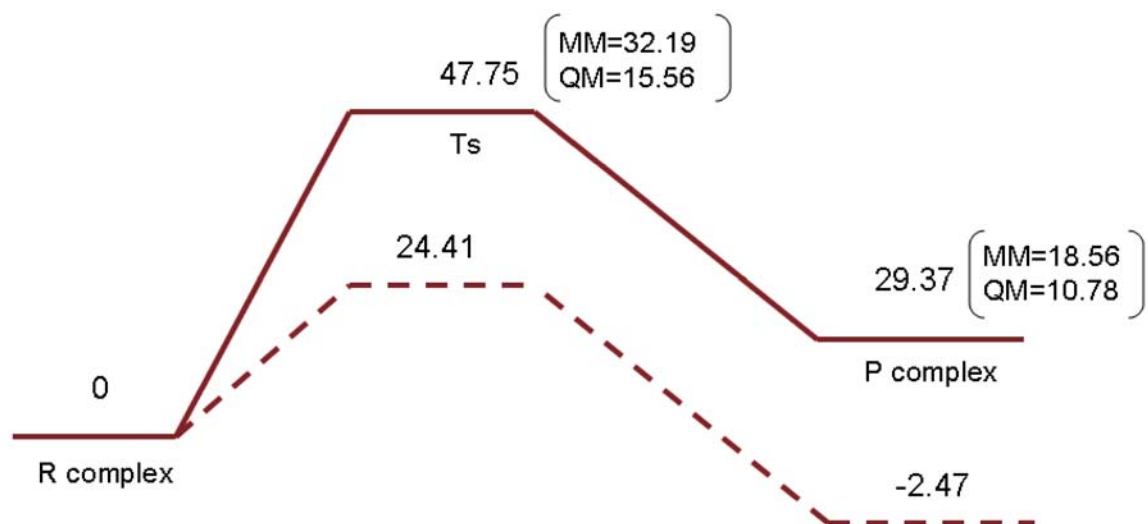


Fig. 2: Potential energy surface in the enzyme environment, solid line is the ONIOM contributions and the dashed line is ONIOM with solvent contributions added.

## C) Directed mutations in Hcy binding site in MetH and MetE

Selected 7 residues were mutated in the Hcy binding site of MetH and MetE (see Fig. 3) to probe the important implicated interactions in the substrate binding. The mutated residues are in the first coordination shell of the metal or Hcy. The residues which interact with the carboxylate group of Hcy were not mutated as the interaction is takes place via the principal chains and any residue can establish such type of interaction. The generation of the mutants structures were performed by molecular mechanics minimization under constrained applied on the coordination of the metal and its first coordination shell ligands. The MetH mutants are Asn234Glu, Cys272His, Asn234Glu-Cys272His, Thr147Ala, Glu146Ala, Phe66Ala, and Phe66Met. The MetE mutants are Glu462Asn, His618Cys, Glu642Asn-His618Cys, Asp577Ala, M468Ala, M468Phe and Glu578Thr. ONIOM calculations are performing on these mutants to estimate their energetic and structural effect on the Hcy binding. Mutation like Asp577Ala was done experimentally and they found that this aspartate is crucial for the activity ( P. Prasannan et al 2009, Biochem. Biophy. Research commu., 382, 730). Some mutations intended to test the environment of each enzyme on the active site of the other like Glu642Asn-His618Cys and Asn234Glu-Cys272His.

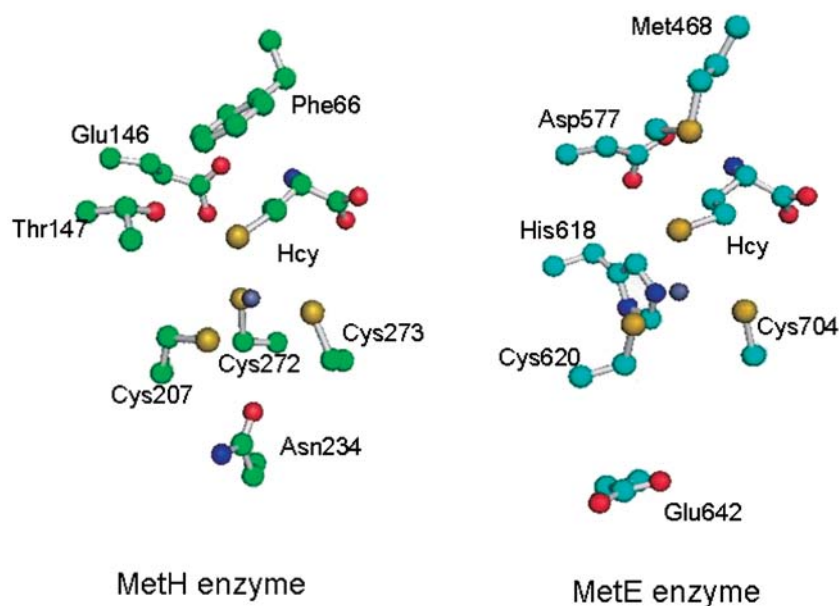


Fig. 3: Overview of the Hcy binding sites and the mutated residues in both MetH and MetE enzymes.

The residues in the first coordination sphere of the metal are shown to be mutated or not.

## d) BHM enzyme.

In case of Betaine-Homocysteine methyltransferase, the available experimental structures of the enzyme-Hcy bound and free states showed large conformational changes inversely to MetE and MetH (see Fig. 4). Therefore molecular dynamics simulations in explicit water box under constrained are using to generate initial structures for the reactant, transition and product complexes. The previous calculations performed on MetE and MetH of the active site model and ONIOM model will be repeated on BHM. This study will enrich our knowledge on the Hcy binding mechanism and the important interactions implicated which may help in designing of selective inhibitors against those enzymes.

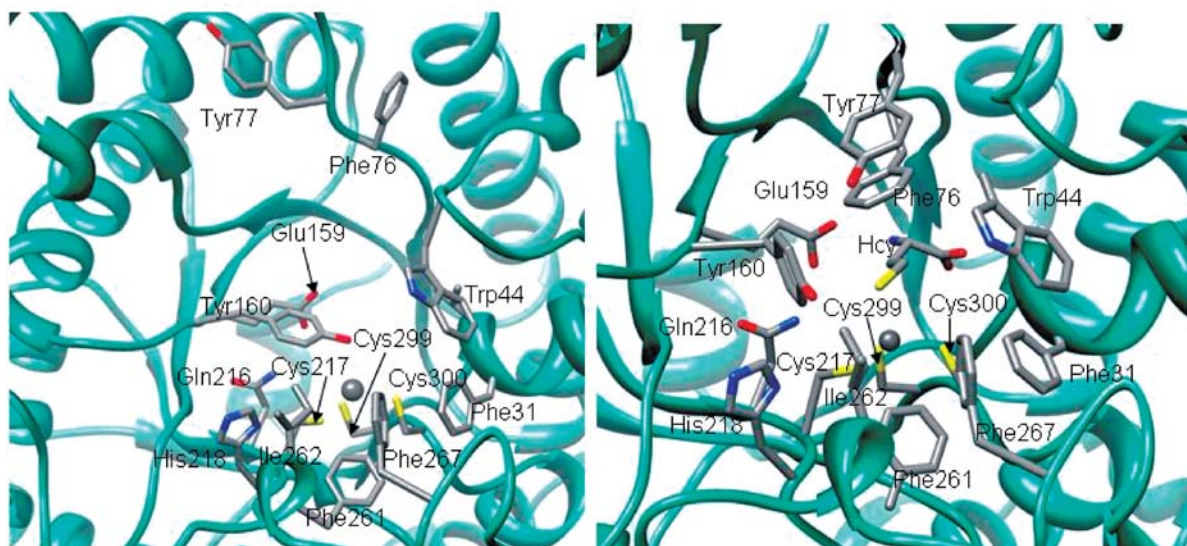


Fig. 4: Betaine-homocysteine methyltransferase pdb 1UMY in Hcy-free state in the left hand side and Hcy-bound state of right hand side pdb 1LT8.

## 2) Original Papers

1-Scarabelli, T., Mariotto, S., **Abdel-Azeim, S.**, Shoji, K., Darra, E., Stephanou, A., Chen-Scarabelli, C., Marechal, J-D., Knight, R., Ciampa, A., Carcereri, de Prati, A., Z., Yuan, E., Cavalieri, Allebban, Z., Menegazzi, M., Latchman, D., Pizza, C., Perahia, D., and Suzuki, H. (2009). Targeting STAT1 by myricetin and delphinidin provides efficient protection in the heart from ischemia/reperfusion-induced injury. *FEBS Lett.* 583, 531-541.

2- Homocysteine activation in Cobalamin-dependent methyltransferase: DFT and ONIOM study. S. Abdel-Azeim, X. Li, L. W. Chung and K. Morokuma, manuscript in preparation

## Alister PAGE

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

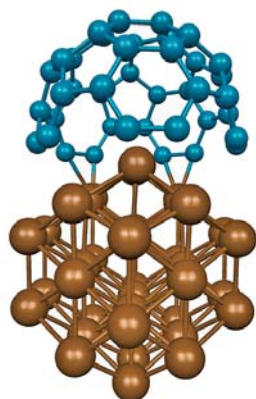
(From 5 Jan. 2009)

### 1. Summary of the Research of the Year

#### (A) Theoretical Investigation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth and Healing Mechanisms on Transition Metal Nanoparticles

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs), are perhaps the most important nanomaterial fabricated to date. However, explicit control over the diameter and ( $n$ ,  $m$ ) chirality of SWNTs (and hence their remarkable thermal, electronic and mechanical properties) remains elusive at all but the smallest synthetic scales. Theoretical simulations and models of SWNT growth are also yet to determine the ultimate origins of SWNT chirality and chirality control. Healing (*i.e.* the removal of defective components from the nanotube sidewall) during growth has never been reported in any molecular dynamics (MD) investigation of SWNT growth. Nevertheless, current models of SWNT growth indicate that a nascent SWNT structure is ‘defect-rich’, particularly in the region immediately adjacent to the catalyst particle.

Defect healing during SWNT growth has been simulated using self-consistent-charge density-functional tight-binding molecular dynamics (SCC-DFTB/MD), with an initial model  $C_{40}$ - $Fe_{38}$  system (see Figure 1). Growth was induced at 1500 K by supplying gas-phase atomic carbon in a random fashion to the  $C_{40}$ - $Fe_{38}$  boundary at two different rates (1 C / 0.5 ps and 1 C / 10 ps; rates denoted as ‘fast’ and ‘slow’, respectively). Cap growth was observed in both fast and slow carbon supply simulations. The nature of cap growth (*i.e.* whether continued growth of the cap structure or encapsulation of the metal particle took place) was found however to depend on a number of factors. In particular, the relative formation rates of pentagons, hexagons and heptagons in the carbon cap structure were found to be closely correlated with the growth rate of the cap fragment, with hexagon formation correlating to cap growth and pentagon/heptagon defect formation correlating to increased curvature of the carbon superstructure.



**Figure 1.** Geometry of the model  $C_{40}$ - $Fe_{38}$  complex following SCC-DFTB geometry optimization. Cyan and Brown spheres represent carbon and iron atoms.

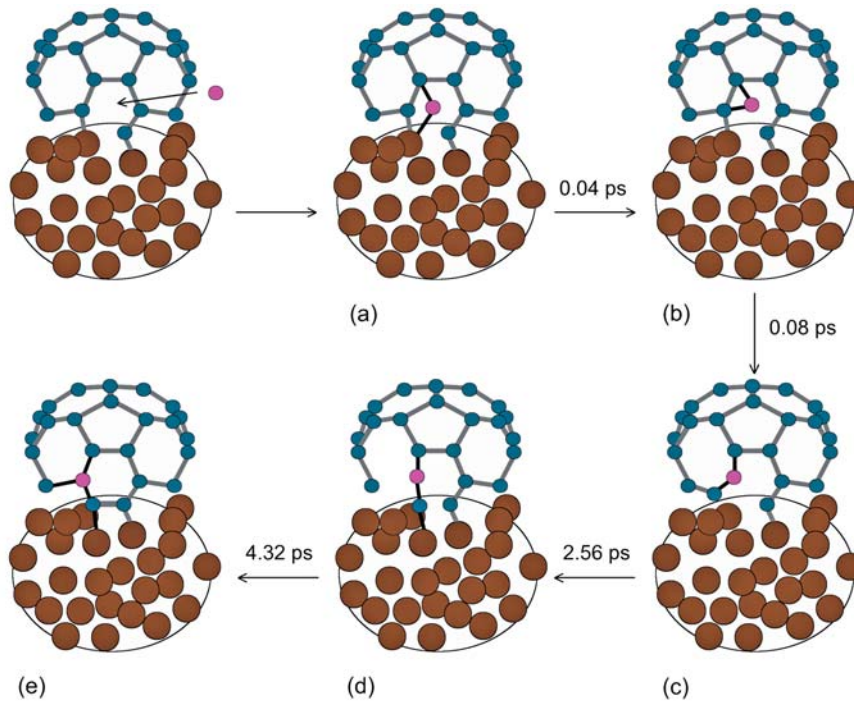
The most successful example of growth using fast carbon supply occurred when the periods of hexagon and pentagon formation were out of phase, and heptagon formation was relatively limited. The dynamics of cap growth using slow supply, on the other hand, were found to be relatively stable, with very little curvature being added to the  $sp^2$ -hybridized carbon network. This was a direct consequence of the inhibition of pentagons and heptagons found during slow carbon supply, as the data in Table 1 indicate. In addition, this table shows that the relative rate of hexagon

**Table 1.** Average ring formation and formation rates for fast and slow supply SWNT growth simulations after the addition of 30 carbon atoms.

Ring type	Fast Supply		Slow Supply	
	Rings formed	Formation rate ( $\times 10^2 \text{ ps}^{-1}$ )	Rings formed	Formation rate ( $\times 10^2 \text{ ps}^{-1}$ )
Pentagon	1.2	8.0	1.9	0.63
Hexagon	0.7	4.7	2.2	0.73
Heptagon	1.6	10.7	2.0	0.67

formation in the carbon cap was also promoted using slow carbon supply.

Linear extension of the (5, 5) chirality of the original  $C_{40}$  cap was not observed during either fast or slow carbon supply simulations. A distinct  $(n, m)$  chirality in the growing carbon cap was therefore not maintained. However, a greater tendency towards hexagon formation in the carbon cap was found using slow carbon supply. This arose from the relative rates of defect removal and addition from the  $sp^2$ -hybridized carbon network during the growth process. Defects, including adatom and mono-vacancy defects, were removed from the carbon cap structure by a number of difference mechanisms. Amongst those observed was a 7+5-ring  $\rightarrow$  6+6-ring isomerisation involving a *ca.*  $90^\circ$  rotation of a  $C_2$  unit about the central bond axis, akin to a Stone-Wales transformation. This healing process *via* ring-isomerisation in the  $sp^2$ -hybridized carbon structure is depicted in Figure 2.

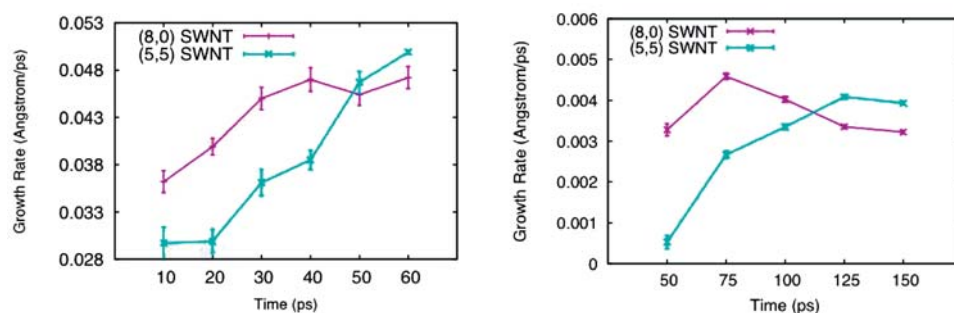
**Figure 2.** Schematic depiction of the removal of pentagon and heptagon defect rings from a carbon cap structure *via* ring isomerization at 1500 K. Cyan and brown spheres represent carbon and iron atoms. The pink sphere represents an incident carbon atom. Only relevant bonds are shown. New bonds formed during the isomerization are black.

The dynamics of the observed defect healing processes took place on timescales ranging from 1-25 ps, and were largely dependent on the presence of the catalyst surface. The healing of SWNTs during the early stages of growth was therefore enhanced using lower rates of carbon supply, a direct consequence of the relative rates at which defects were added to, and removed from, the SWNT structure.

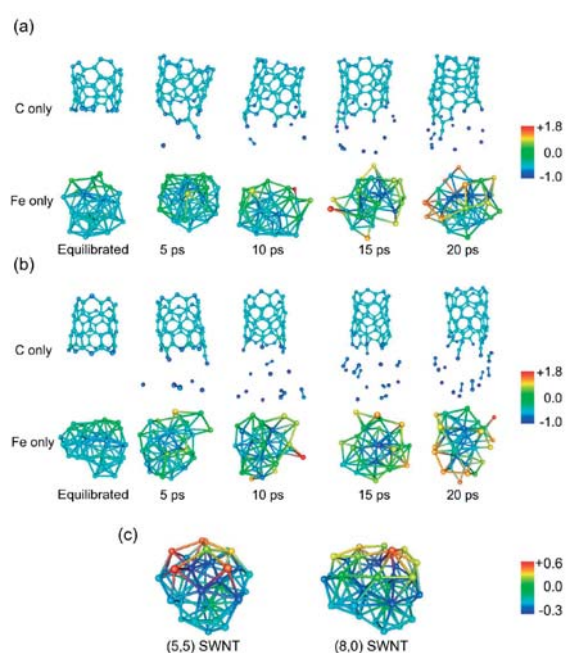
### (B) Theoretical Investigation of the Origins of $(n,m)$ -Dependent Single-Walled Carbon Nanotube Growth Rates and Mechanisms

Current theoretical models pertaining to SWNT growth rates suggest that armchair/near-armchair SWNTs exhibit greater growth rates in comparison to zigzag/near-zigzag SWNTs. Amongst these models is the contentious ‘screw-dislocation’ steady-state theory of SWNT growth. The results of this model have been corroborated by DFT energetic data of  $C_2$  moieties ‘docking’ to SWNT fragments. However, a number of other theoretical and experimental investigations suggest that the opposite should be the case with respect to SWNT growth rates and stability. Consensus over the relationship between the structural stability and growth rates of SWNTs and their  $(n,m)$  chiral indices (or, more exactly, the corresponding chiral angle  $\theta$ ) is therefore currently lacking. Remarkably, direct determination of SWNT growth rates using MD methods has not yet been reported in the literature.

SWNT growth rates of (5,5) and (8,0) SWNTs were investigated using SCC-DFTB/MD. Model systems consisting of (5,5) and (8,0) SWNT fragments (*ca.* 6-7 Å in length) bound to  $Fe_{38}$  clusters were employed in this investigation. Growth was induced at 1500 K by supplying gas-phase atomic carbon in a random fashion to the SWNT- $Fe_{38}$  boundary at both fast and slow rates (see above). Following the calculation of 10 trajectories for each  $(n,m)$  chirality nanotube, average growth rates were determined for both fast and slow growth scenarios using linear regression analysis. Average growth rates for (5,5) and (8,0) SWNTs are shown in Figure 3. It is evident from this figure that (8,0) SWNTs exhibited a larger growth rate than (5,5) SWNTs during the early stages of growth. This trend is observed to be independent of the rate at which atomic carbon is incorporated into the SWNT structure. It is also evident from this figure that the growth rates of the (5,5) SWNT fragments ultimately ‘overtake’ those of the (8,0) SWNT fragments in both fast and slow growth scenarios. Interestingly, the growth of these SWNT fragments proceeded by fundamentally different mechanisms. In particular, (5,5) SWNTs grew primarily *via* direct incorporation of atomic carbon into the SWNT structure (forming pentagon and heptagon defects, and hexagons to a lesser extent). The growth of (8,0) SWNTs, on the other hand, was driven primarily by the addition of short polyene moieties to the base of the SWNT.



**Figure 3.** Average growth rates of (8,0) and (5,5) SWNT fragments computed using SCC-DFTB/MD. Error bars give the asymptotic standard error from the linear regression analysis.



**Figure 4.** Evolution of Mulliken charge distributions during the first 20 ps of fast SWNT growth simulation. (a) (8,0) SWNT-Fe<sub>38</sub> (trajectory 5). (b) (5,5) SWNT-Fe<sub>38</sub> (trajectory 9). (c) Mulliken charge distributions of these Fe<sub>38</sub> clusters bound to (8,0) and (5,5) SWNT fragments following 10 ps equilibration.

-ry were generally observed to remain in its vicinity. These carbon atoms were quickly incorporated into the SWNT, primarily as pentagon and heptagon defects. Conversely, in the case of the (8,0) SWNT-Fe<sub>38</sub> complex, the surface charge gradient on the Fe<sub>38</sub> cluster was more tempered, since the arrangement of the (8,0) SWNT at the metal surface did not induce as much Fe electron density donation. The majority of the supplied carbon therefore diffused freely over the metal surface, and was not immediately incorporated into the SWNT structure. Over time, atomic carbon was observed to coalesce on the metal surface, forming C<sub>n</sub> species (predominantly C<sub>2</sub>). Subsequent diffusion of these short polyene chains to the rim of the SWNT (a phenomenon also driven by the existence of the Fe<sub>38</sub> surface charge gradient) then extended the SWNT structure *directly along the axis of growth*. The eventual slowing of the (8,0) SWNT growth rate is also consistent with this model, due to the further coalescence of C<sub>n</sub> units on the surface of the Fe<sub>38</sub> cluster.

## 2. Original Papers

- (1) S. Irle, Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, Y. Wang, K. Morokuma, “Milestone Molecular Dynamics Simulations of Single-Walled Carbon Nanotube Formation: A Brief Critical Review”, *Nano Research*, (In press).
- (2) Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, S. Irle and K. Morokuma, “Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation of Single-Wall Carbon Nanotube Cap Nucleation on an Iron Particle”, *ACS Nano*. (Submitted).

The differences in (*n,m*) SWNT growth rates and mechanisms correlate with the dynamics of surface charge exhibited by the Fe<sub>38</sub> cluster. The latter was induced by the relative structures of the SWNT fragments themselves. An analysis of the evolution of the Mulliken charge distribution is presented in Figure 4. From this figure it is evident that a greater localization of positive charge at the SWNT-Fe<sub>38</sub> existed in the case of the (5,5) SWNT, compared to that of the (8,0) SWNT. This was attributed to the existence of greater back-donation of Fe electron density into the SWNT rim C π\* orbitals. In addition, C=C π electron density is more prominent in this region (due to the ‘armchair’ arrangement), and so further magnified this Fe-C back donation. The localization of Fe<sub>38</sub> surface charge in the (5,5) SWNT case lead to a larger charge gradient over the catalyst surface. Consequently, carbon atoms supplied to the (5,5) SWNT-Fe<sub>38</sub> bounda-

- (3) A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle and K. Morokuma, “Defect Healing during Single-Walled Carbon Nanotube Growth: A Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Investigation”, *J. Phys. Chem. C*, (Submitted).
- (4) A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle and K. Morokuma, “On the Origin of  $(n,m)$  Dependent Single-Walled Carbon Nanotube Growth Rates and Mechanisms: A QM/MD Investigation”, manuscript in preparation.

### 3. Presentations at Academic Conferences

- (1) Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, Z. Wang, S. Irle, K. Morokuma, “On the Role of the Metal Catalyst for SWCNT Nucleation and Growth Studied by Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations” (poster), *The 2009 Guadalupe Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes*, Abstract page 127, Tierra Sagrada, TX, USA, (2009).
- (2) A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle and K. Morokuma, “Zigzag Grows Faster than Armchair: Comparisons of SWNT Growth from Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations” (poster), *NT09 – The 10<sup>th</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, Abstract page F.24, Beijing, China, (2009)
- (3) S. Irle, Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, Z. Wang, K. Morokuma, “On the Role of the Metal Catalyst for SWCNT Nucleation and Growth Studied by Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations” (poster), *NT09 – The 10<sup>th</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, Abstract page B.02, Beijing, China, (2009)
- (4) A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle and K. Morokuma, “Zigzag Grows Faster than Armchair: Comparisons of SWNT Growth from Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations” (oral presentation), *CCTN09 – The 5<sup>th</sup> International Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes*, Abstract page A.11, Beijing, China, (2009).
- (5) Y. Ohta, Y. Okamoto, A. J. Page, Z. Wang, S. Irle, K. Morokuma, “Nucleation and Growth Processes of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Clusters: Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation” (poster), *13<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry*, Abstract page A.88, Helsinki, Finland, (2009).



## 印出井 努

センターフェロー

(平成20年6月30日まで)

## 1. 研究の要約

The rheology of associating polymer networks can be altered dramatically by an addition of amphiphilic molecules such as surfactants [1, 2]. For example, dynamic shear modulus of aqueous solution of hydrophobically-modified (HM) ethyl(hydroxyethyl)cellulose is changed by sodium dodecyl sulfate (SDS) added into the solution; the complex viscosity increases with increasing the surfactant concentration, attains a maximum and then decreases. A characteristic time of the solution determined from the intersection where the storage modulus equals the loss modulus also exhibits a peak. Similar behavior are also observed for the other associating polymers such as comblike amphiphilic polymer based on poly(ethylene glycol), HM-hydroxyethyl cellulose, and HM-polyacrylamide.

In FY2008, I studied influences of the interaction between telechelic polymers and surfactants on the linear rheology of the telechelic polymer network on the basis of the transient network theory that explicitly takes account of the correlation among associative groups [3]. Effects of added surfactants on the equilibrium properties of associating polymers has been theoretically studied by Tanaka for an ideal case that the hydrophobe on a polymer and that on a surfactant are exactly the same. He has shown in this condition that a peak appears in the number of elastically effective chains (corresponding to the plateau modulus of the network) if an upper and a lower bound exist in the multiplicity (or aggregation number) of the micellar junctions. I treated more general cases that the interaction between telechelic polymers and surfactants is not ideal by making use of the lattice (regular solution) theory for the mixed micellization [4]. A strength of the nonideality in the interaction is characterized by a single parameter,  $\chi$ , that has a different value for a different pair of polymer and surfactant. This approach has a potential to give a way to effectively find a pair of telechelic polymer and surfactant which exhibit desired rheological properties.

If the mixed micelle formation is synergistic (i.e., the interaction parameter  $\chi$  is negative), a lifetime of the mixed micelle is longer than that of the pure

micelle. As a result, a peak appeared in the plateau modulus and the relaxation time is enhanced. A higher peak height in the relaxation time is also ascribed to the large dissociation rate of the pairwise junction comprising two polymer ends by an addition of a small amount of surfactants into the polymer solution. On the other hand, if the mixed micelle formation is antagonistic ( $\chi > 0$ ), the mixed micelle has a shorter lifetime. If the interaction parameter  $\chi$  is small, there still appears a low peak in the plateau modulus and the relaxation time. For a greater value of  $\chi$ , a peak does not appear and the plateau modulus and the relaxation time monotonically decrease because the association rate increases only slightly with increasing the surfactant concentration due to the shorter lifetime of the mixed micelle while the rate of increase in the fraction of the dangling ends and junctions including two polymer ends is not suppressed compared with that in the fraction of mixed micelles having the other compositions.

- [1] Piculell, I.; Thuresson, K.; Lindman, B. (2001) *Polym Adv Technol* 12: 44
- [2] Annable T et al. (1994) *Langmuir* 10: 1060
- [3] Indei T (2007) *J. Chem Phys* 127: 144904, 144905
- [4] Rubingh DN (1979) Mixed micelle solutions. In: Mittal KL (ed) *Solution chemistry of surfactants*, vol.1. Plenum, New York, pp 337-354

## 2. 原著論文

- (1) Tsutomu Indei, “Effects of Surfactants on the Linear Rheology of Telechelic Associating Polymers”, *Progress in Colloid & Polymer Science* (in press)

## 3. 学会等発表

- (1) Tsutomu Indei, “Rheological study of transient gels with junctions of limited multiplicity”, *International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter*, Kyoto (Japan), 2008. 6. 2-5.
- (2) 印出井努, “テレケリック会合高分子の粘弾性-界面活性剤添加の効果”, 第二回ソフトマター物理若手勉強会, 東京大学, 2008. 8. 21-22.
- (3) 印出井努, “界面活性剤が会合高分子ネットワークのレオロジーに及ぼす効果”, 田中豊一記念シンポジウム, アルカディア市ヶ谷, 2008. 9. 12-14.

## 田代 基慶

センターフェロー

## 1. 今年度の研究の要約

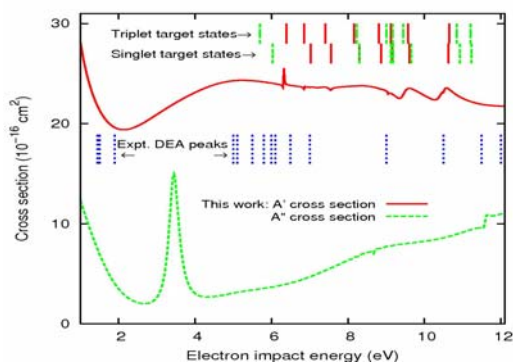
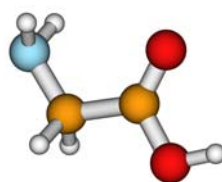
昨年度に引き続き、第一原理R行列法を利用した電子・分子衝突過程および分子の光電離過程の研究を行った。

## 生体関連分子への電子付加過程

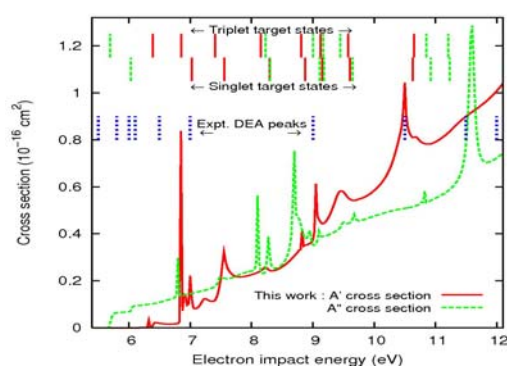
生体が高エネルギー粒子の放射に曝されると電離によって20eV以下の2次電子が多数生成される。近年、この低エネルギー電子が生体分子の損傷を引き起こすことが明らかになってきた(Sanche, Eur. Phys. D **35**, 367 (2005)など)。実験結果から、生体分子と電子の衝突では特定の衝突エネルギーで負イオン共鳴が形成され、解離が誘起されることが示唆されている。これまでのところフィルム蒸着標的や気相標的を用いて様々な生体分子に対する実験が行われている。一方、Schwinger多チャンネル法やKohn変分法、R行列法などを用いた理論計算も幾つか行われているが、多くの場合計算対象は核酸塩基単量体などに限定されている。本研究では第一原理R行列法を用い、これまであまり理論計算が行われていなかった低エネルギー電子とアミノ酸との衝突過程を調べた。

簡単のため、まずはグリシンを標的とする計算を行っている。本研究では標的となるグリシンの配置をMP2/6-31G\*で最適化し、CASSCF/6-31+G\*によって計算した標的の波動関数をR行列計算に用いた。active spaceにはカルボキシル基の $\pi^*$ 軌道や3s、3p Rydberg軌道などを採り入れている。得られた断面積を以下に示す。左図は弾性散乱過程の結果で、3.5 eV付近のA''部分断面積に大きなピークが見られる。これは衝突した電子が一時的にカルボキシル基の $\pi^*$ 軌道に捕獲されることで生じる形状共鳴が原因であり、実験で見られる1-2 eV付近での電子付加解離(DEA)ピークとの関係が示唆される。一方、右図の非弾性断面積は電子状態励起断面積を足し合わせたものであり、小さく鋭いピークが多数見られる。これらは標的の励起電子状態に散乱電子が一時的に付加して生じるcore excited resonanceであり、5-10 eVに見られる実験DEAピークの原因になっていると考えられる。

計算に使用した中性グリシン標的の核配置。

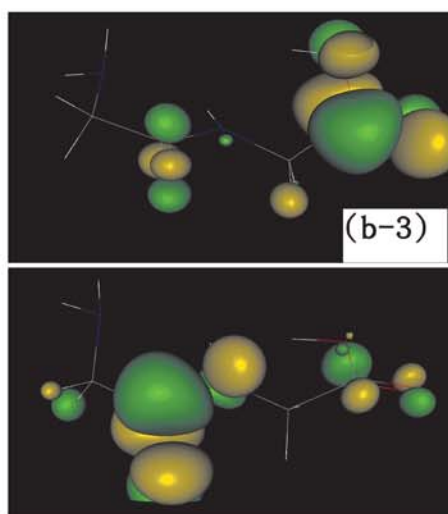
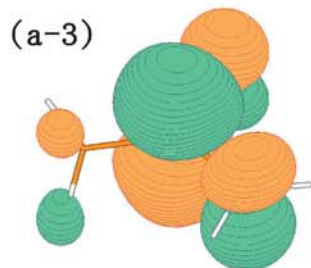
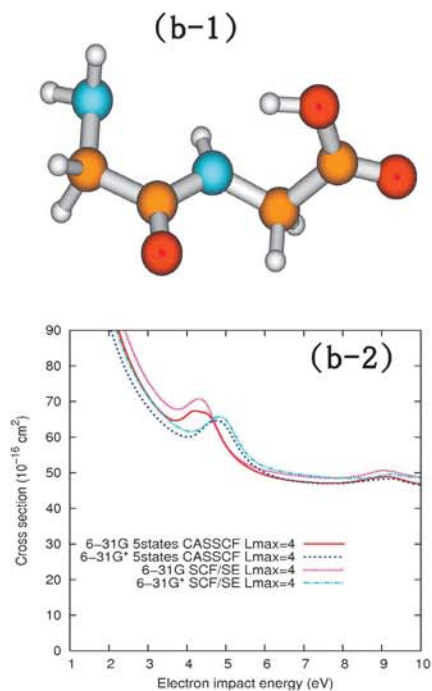
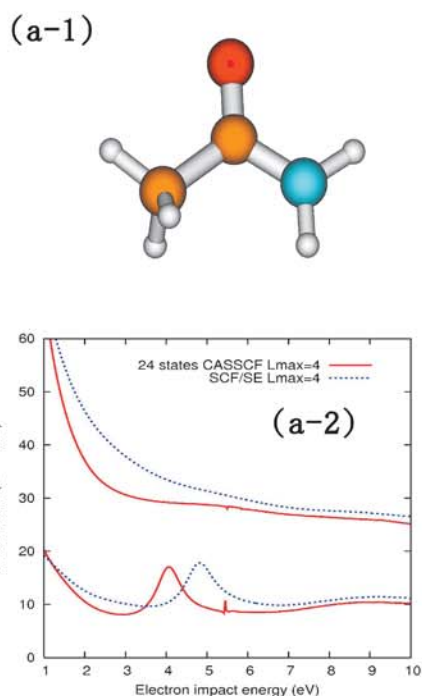


弾性散乱断面積



非弾性散乱断面積

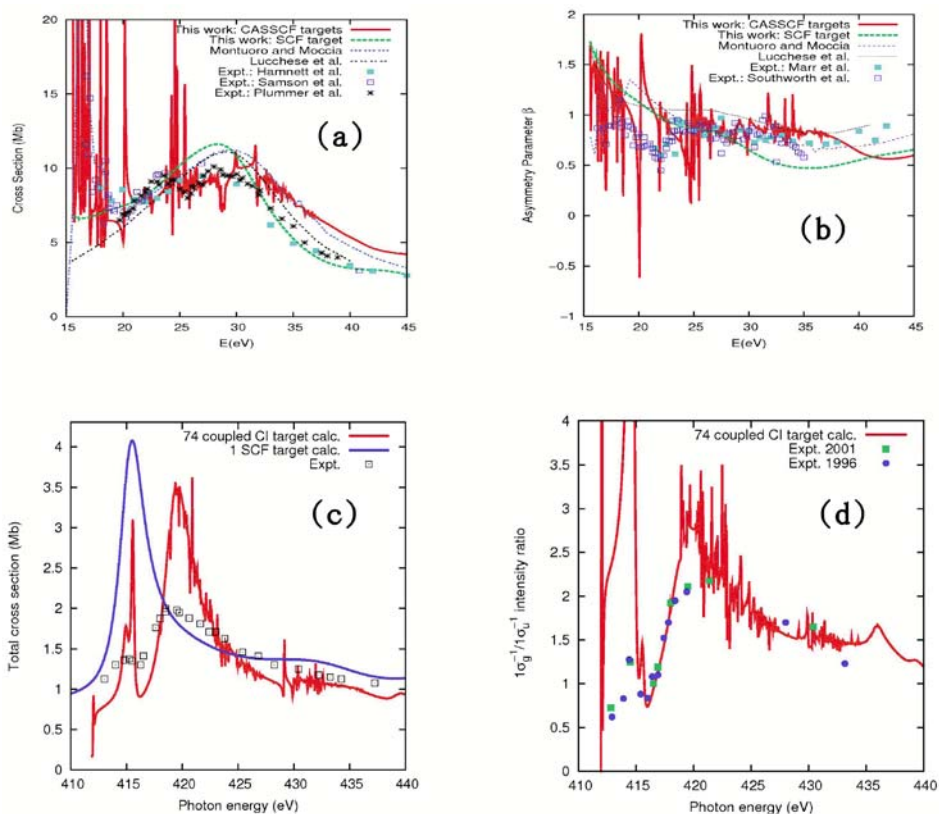
次に、ペプチドや蛋白と低エネルギー電子との相互作用に関する知見を得るため、アセトアミドとグリシン二量体に関する計算も行った。計算手法は前述のグリシン一量体の場合とほぼ同じである。以下にその結果を示す。(a-1)および(b-1)は計算に用いたアセトアミド及びグリシン二量体の核配置であり、(a-2)と(b-3)は得られた弾性散乱断面積である。アセトアミド・グリシン二量体ともに、弾性散乱断面積の4-5eV付近に顕著なピークが見られる。アセトアミド断面積でのピークはO-C-N上の $\pi^*$ 軌道(a-3)に散乱電子が一時的に捕獲されて出来る形状共鳴によるものであるが、グリシン二量体の場合は末端のカルボキシル基と中央のペプチド結合上にある $\pi^*$ 軌道(b-3)によってできる2つの形状共鳴がほぼ同じエネルギー位置に重なりあってピークを作っている。これら2つの計算結果から、低エネルギー電子はペプチド結合部位に優先的に捕獲されて解離制電子付加のような現象を引き起こす可能性が示唆される。



## 光電離過程の研究

分子の光電離過程は大気・星間化学等で重要な役割を果たす素過程であり、昔から多くの実験測定が行われてきた。また近年では分子反応の時間発展を理解するための実験的手法としても盛んに活用されている。光電離過程は終状態に電子が無制限に飛び去る過程を含んでいるために、通常の量子化学的手法による理論的取扱いは困難である。しかし、いくつかの理論グループは電子-分子の散乱理論を利用し、乱雑位相近似を用いたK行列法、Schwinger variational principle理論、時間依存密度汎関数理論などによって光電離過程の計算を行ってきた。第一原理R行列法は低エネルギー電子と分子の衝突過程を取り扱う理論手法のひとつであり、原子・分子の光電離過程にも適用できることが知られている。しかし、今までの所、原子系への応用がほとんどであり分子系への応用例はあまりない。我々はこのR行列法を用いた分子の光電離計算手法の開発を現在進めている。

窒素分子を対象にしたテスト計算の結果を以下に示す。図(a)は $N_2$ 基底状態の電離によって $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ が生じる過程の光電離断面積であり、図(b)は電離電子の非等方性を表すパラメータ $\beta$ の結果である。また、図(c)は $N_2 1s$ 内殻軌道から電離が起きる過程の断面積、図(d)は内殻光電離における $(1\sigma_g)^{-1}$ 部分断面積と $(1\sigma_u)^{-1}$ 部分断面積の比に関する結果である。



## 2. 論文

- (1) Motomichi Tashiro  
Electron scattering from gas-phase glycine molecules  
Journal of Chemical Physics **129**, 164308 (2008)

## 3. 学会発表

- (1) 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大 2008 年 9 月 26 日)  
題名 「低エネルギー電子とアミノ酸の衝突過程に関する理論的研究」  
口頭発表・20pZF-6  
田代基慶
- (2) 分子科学討論会 2008 (福岡国際会議場 2008 年 9 月 26 日)  
題名 「低エネルギー電子とアミノ酸の衝突過程に関する理論的研究」  
口頭発表・3E11  
田代基慶
- (3) 第 11 回理論化学討論会 (慶応大学 2008 年 5 月 22 日)  
題名 「生体関連分子と低エネルギー電子の衝突過程に関する理論的研究」  
ポスター発表・2P20  
田代基慶

## Wilfredo Credo CHUNG

FIFC Fellow

### 1. Summary of research for the year

#### Comparative essential dynamics of the interaction of human TRAF3 with human CD40 and Epstein-Barr virus LMP1 proteins

**Introduction.** The Epstein-Barr virus (EBV) is a herpes virus that is the major cause of infectious mononucleosis. It is known to infect the salivary gland cells where the virus growth cycle is completed and the B lymphocyte where the virus cycle is abortive. Even in the latter case, the affected B lymphocytes can multiply excessively to produce a cancer to the lymphatic system. The EBV is associated with a variety of malignancies. Chronic active EBV infection is a severe systemic disease associated with high rates of mortality and morbidity.

CD40 is a costimulatory protein that, after ligation, interacts with cellular signaling intermediate tumor necrosis factor receptor (TNFR)-associated factor 3 (TRAF3) to control B cell proliferation, growth and differentiation. The crystal structure of the TRAF3-CD40 specific contacts has been known [Ni *et al.* PNAS 97 (2000) 10395]. Amino acid residue Gln<sup>263</sup> in CD40 makes contacts with TRAF3 Tyr<sup>395</sup> and Asp<sup>399</sup>. These contacts are deemed critical for TRAF3/CD40 recognition. The CD40 fragment assumes a hairpin configuration when the fragment is bound to TRAF3. This configuration is stabilized by two intracellular hydrogen bonds, a bond between Thr<sup>254</sup> and Glu<sup>264</sup>, and another between Thr<sup>254</sup> and Asp<sup>265</sup>. A consensus sequence PXQX(T/S) preserved in TRAFs 1-3 and critical for binding with CD40, CD30 and LMP1, is <sup>250</sup>PVQET<sup>254</sup> in CD40 [Ni *et al.* PNAS 97 (2000) 10395].

EBV-encoded latent membrane protein 1 (LMP1) is the major transforming protein of EBV for transforming primary B lymphocytes into lymphoblastoid cell lines. To help EBV evade the cell death machinery of the human host, LMP1 mimics the tumor necrosis factor receptor CD40. Only a few selected sites of the cytoplasmic domain carboxyl terminus (CCT) of LMP1 are essential for B lymphocyte transformation. The LMP1 CCT is known to bind to TRAF3.

The LMP1 <sup>204</sup>PQQA<sup>7208</sup> motif conforms to the CD40 recognition motif <sup>250</sup>PVQET<sup>254</sup> in CD40. Both bond to the same hydrophobic binding crevice of TRAF3 and the contacts are similar. Unique contacts found in LMP1-TRAF3 are suspected to provide EBV-LMP1 with the ability to compete with CD40 in binding with TRAF3. Specifically, LMP1's Asp<sup>210</sup> forms a hydrogen bond with TRAF3's Tyr<sup>395</sup> and Arg<sup>393</sup>. In effect, LMP1's Asp<sup>210</sup> may be considered a key residue in the structural decoy action. An equivalent contact in the CD40-TRAF3 complex was not found. [Wu *et al.* J. Biol. Chem. 280 (2005) 33620]

The essential dynamics (ED) is an eigenvalue/vector analysis of covariant matrix of positional deviations. This enables to separate a few essential degrees for freedom that are relevant to the function of the protein from irrelevant local fluctuations. The two configurational subspaces are constructed by a linear transformation of the covariance matrix of positional deviations. [Amadei *et al.* Proteins 17 (1993) 412.] ED can identify large concerted structural rearrangements from unimportant fluctuations in a multiparticle system. The method will be used to identify important structural distortions in CD40 and LMP1 that relate to binding with TRAF3 and structural decoy action.

**Methodology.** In an effort to better understand the mechanism of the decoy action of LMP1, the system is subjected to classical MD trajectory simulation. Initial complexes of TRAF3 with LMP1 and CD40 are derived from Protein Data Bank crystal structures 1ZMS and 1FLL, respectively. Only one part of the 1ZMS and 1FLL trimer was utilized for the simulation. The complexes were solvated with water molecules and neutralized with chloride ions. Periodic boundary conditions were applied. Initially, the entire protein was kept frozen and only the energy of the water molecules was minimized. Subsequently, the energy of the whole system was minimized. The

system was then slowly heated at constant volume to 300 K over a period of 10 ps. The system density was then equilibrated at constant pressure to a finally density around  $1 \text{ g/cm}^3$ . It took 120 ps to stabilize the density. Production MD runs were done at 300 K for 500 ps. The trajectory points recorded every 20 fs and the trajectory within the 300 – 470 ps interval were analyzed for ED. The structure at 300 ps was used as the reference structure for the essential dynamics. The simulations were done using the Amber 9.0 suite of MD programs.

**Results and Discussion.** The trajectories of the TRAF3-LMP1 and TRAF3-CD40 complexes were subjected to essential dynamics analysis to gain insight on the structural decoy action of LMP1 over CD40. Figure shows Equilibrated structures at 300K. Initially, all water molecules and neutralizing ions were excluded. Both TRAF3-CD40 and TRAF3-LMP1 trajectories were subjected to ED analysis under similar conditions. We note that the CD40 fragment is much longer (21 residues) compared to LMP1 (7 residues). The hairpin configuration of CD40 is easily discernible from the trajectories whereas the seven residues of LMP1 are inadequate to determine if CD40's hairpin configuration is mimicked by LMP1. The PXQXT moiety is present in both proteins. It is computationally impossible to carry out ED analysis including all water molecules with the computational resources presently at our disposal.

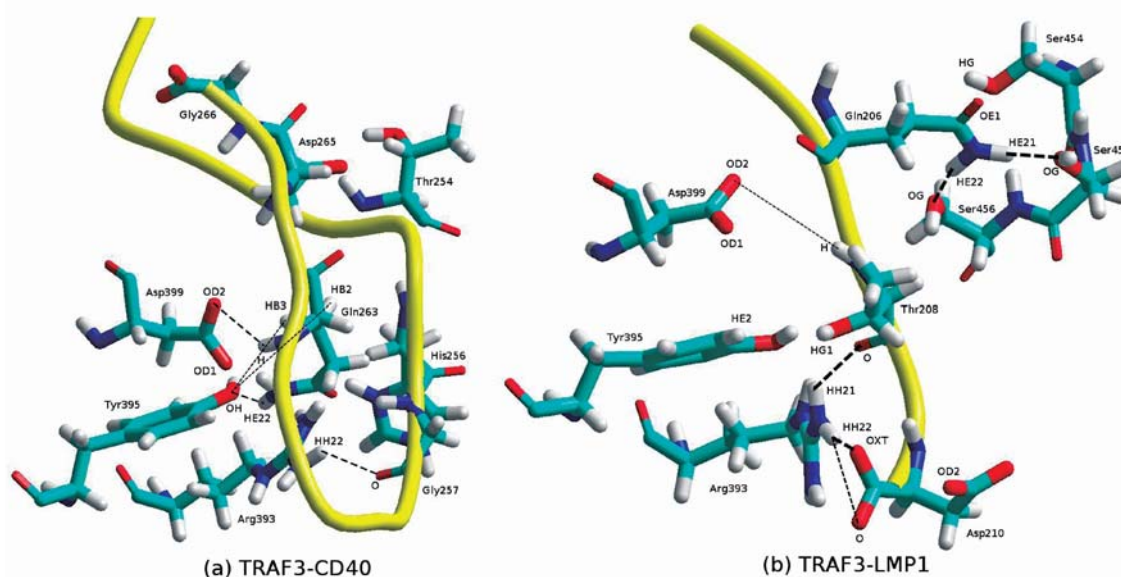


Fig. 1. Equilibrated structures at 300K of LMP1-CD40 complex.

Wu *et al.* [Wu *et al.* J. Biol. Chem. 280 (2005) 33620] reported, based on the analysis of X-ray crystal structure of the LMP1-TRAF3 complex, that LMP1's Asp<sup>210</sup> makes a unique contact with residues in TRAF3 that enable LMP1 to compete CD40 in the structural decoy action. Thus, Asp<sup>210</sup> in LMP1 may be considered as the key residue in this competition for binding with TRAF3.

Figure 2 shows the components of the concerted motion of atoms within the PXQXTXX moiety of both LMP1 and CD40 (<sup>204</sup>PQQATDD<sup>210</sup> in LMP1 and <sup>250</sup>PVQETLH<sup>256</sup> in CD40). Sharp peaks in the graph indicate large fluctuations of atomic motion. It can easily be seen in Figure 2 that most of the large atomic fluctuations in LMP1 (black curve) are concentrated within atoms number 3154 to 3164, corresponding to atoms of the key residue Asp<sup>210</sup>, a fundamental residue in the structural decoy action of LMP1 over CD40. Comparatively, the parallel residue His<sup>256</sup> (atoms number 3409 to 3426; red curve, Figure 2) shows low components of atomic vibrations thus underscoring the ability of Asp<sup>210</sup> to compete with His<sup>256</sup>. While Asp<sup>209</sup> also appears to be flexible in this context, the CD40 residue Leu<sup>255</sup> is approximately equally flexible and is therefore expected to be able to compete with Asp<sup>209</sup>.



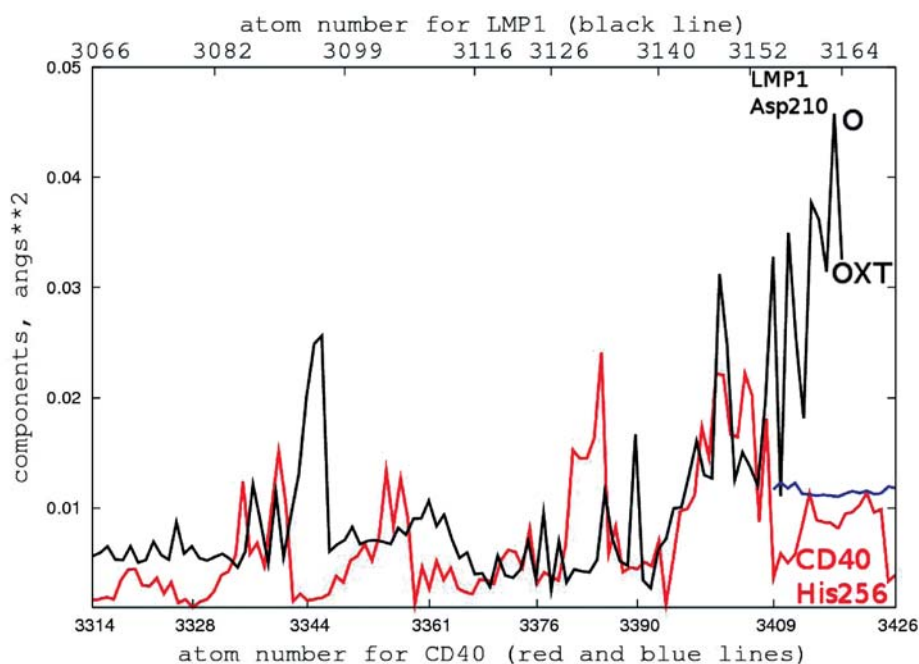


Fig. 2. Components of concerted motion of selected atoms in CD40 and LMP1. The blue curve is the plot of the components of His256 concerted motion when it is artificially converted into a terminal amino acid residue.

The highest peak (atom number 3163 in LMP1; black curve, Figure 2) corresponds to Asp<sup>210</sup> carbonyl oxygen (O) which is originally H-bonded to Arg<sup>393</sup>  $\eta^2$ -guanidino hydrogen (HH22) in the X-ray crystal structure albeit this interaction is slightly weakened after thermal equilibration and solvation. Not far behind in peak prominence is that of atom number 3164 (Asp<sup>210</sup> OXT, Figure 2) which is strongly H-bonded to Arg<sup>393</sup>  $\eta^2$ -guanidino hydrogen (HH22 in Figure 1; see the black curve, Figure 2).

*Possible artificial flexibility of terminal amino acids in LMP1.* The LMP1 protein fragment from the original PDB X-ray structure is much shorter than the CD40 fragment. Only seven amino acid residues were unequivocally determined for LMP1 compared to 21 in CD40. In fact, Asp<sup>210</sup> (as well as Pro<sup>204</sup>) is a terminal amino acid in the incomplete LMP1 protein fragment. Thus, it is a valid argument that the exceptional flexibility of Asp<sup>210</sup> could be due to the fact that it is a terminal amino acid and is mobile by virtue of its lack of a covalent bond to another amino acid residue on one side. We note however that although Pro<sup>204</sup> is also a terminal amino acid residue, it demonstrates limited flexibility. Nevertheless, to verify if the flexibility of Asp<sup>210</sup> is not due to its being a terminal amino acid, the CD40 fragment was artificially shortened to the same length as the LMP1 fragment, leaving only the <sup>250</sup>PVQETLH<sup>256</sup> fragment. The dynamics of this fragment in complex with TRAF3 was recalculated and the ED was analyzed as before.

The concerted motion components are again plotted against that of LMP1 and the original 21-amino acid residue CD40 fragment. The blue curve in Figure 2 clearly demonstrates that even as His<sup>256</sup> becomes a terminal amino acid, it still offers limited flexibility and is unable to compete with Asp<sup>210</sup> in the structural decoy action although some improvement in flexibility is found. Thus, it is now clear that the large fluctuations of the key residue Asp<sup>210</sup> is not artificially due to its being terminal amino acid but rather due to its unique function in EBV infection.

*Role of water molecules.* One important aspect that needs to be considered in any MD simulation in biological systems is the role played by water molecules. We recall that in this simulation, solvation effects are included by surrounding the protein complex with thousands of water molecules. We intend to identify water molecules that may be crucial to the protein-protein interaction by subjecting the trajectories to ED analysis, this time including some water near LMP1 or CD40. One hundred water molecules closest to LMP1 or CD40 were included in the analysis.

Whereas we didn't any interesting solvent molecule in the LMP1-TRAF3 dynamics, a prominent peak in the concerted motion components plot for CD40 was detected (see Figure 3). This water molecule was found to be H-bonded to two amino acids of the opposite sides of the hairpin loop that characterize CD40. In the X-ray crystal structure, the hairpin loop configuration was partly stabilized by a hydrogen bond made by Thr<sup>254</sup> with Gly<sup>264</sup> and Asp<sup>265</sup>. This hydrogen bond was eventually broken after thermal equilibration and solvation. Thus, we anticipate that the hydrogen bond interaction made by Thr<sup>254</sup> with two amino acid residues located mutually on opposite sides of the hairpin loop will be broken upon solvation and that a water molecule will help stabilize the hairpin configuration that characterize CD40 by forming a hydrogen bond network with two amino acid residues on opposite sides of the loop.

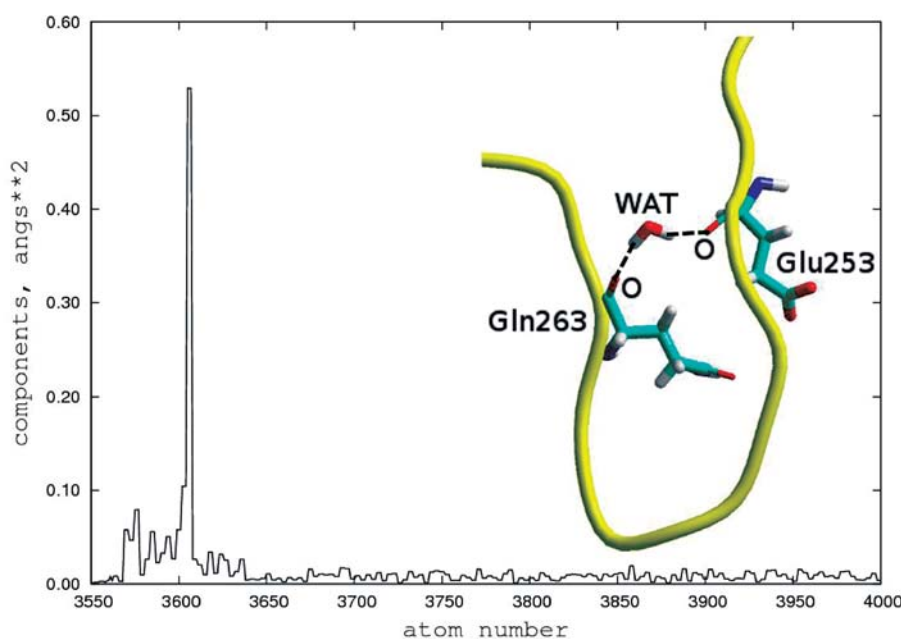


Fig. 3. Components of concerted motion of water molecules around CD40. Shown in the inset is the water molecule responsible for the sharp peak in the plot.

**Conclusion.** Combined MD simulation and comparative ED analysis of solvated complexes of TRAF3 with LMP1 and CD40 confirm the key residue status of Asp<sup>210</sup> in LMP1 in the structural decoy action that characterize Epstein-Barr virus infection.

Thus, drug design for remediation and prevention of EBV infection may have to consider suppression of the interaction of Asp<sup>210</sup> in LMP1 with TRAF3.

Our calculations indicate that at least one hydrogen bond that stabilizes the hairpin loop structure of CD40 is severed upon solvation of the complex and that a water molecule will help compensate the destabilization by forming a hydrogen bond network with two amino acid residues found on opposite sides of the hairpin loop.

## 2. Original Paper

Wilfredo Credo Chung and Toshimasa Ishida “Comparative essential dynamics of the interaction of human TRAF3 with human CD40 and Epstein-Barr virus LMP1 proteins” J. Phys. Chem. B (in preparation).

## 3. Presentation at academic conferences

1. Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida “Theoretical investigation of the  $1^1B_u$  lifetime of small all-trans polyenes” (Poster) 第24回化学反応討論会 北海道大学 2008年6月2日 - 4日
2. Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida “First Principle Calculation of the  $S_2-S_1(1^1B_u-2^1A_g)$  Conical Intersection of Small All-Trans Polyenes and its Implication to the  $1^1B_u$  Lifetime” (Poster) The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, Tokyo, June 3-7, 2008
3. Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida “Theoretical Measurement of the  $S_2$  Lifetime of Short All-Trans Polyenes” (Poster) 4th International Conference on Multidimensional Spectroscopy, Kyoto University Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, August 27-30, 2008
4. Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida “The  $1^1B_u$  Lifetime of Short All-Trans Polyenes: A Theoretical Study” (Poster), WATOC 2008, Sydney, Australia, September 14-19, 2008.

## 4. Others

1. Kyoto University Start-up Research Grant for Young Scientists (FY 2008-09)
2. Wilfredo Credo Chung “All About Science” (Invited Talk) Agusan National High School, Butuan City, Philippines, September 26, 2008.
3. Wilfredo Credo Chung "Theoretical Study on the Photochemical Dynamics of the Low-Lying Excited States of 9H-Adenine and Short All-Trans Polyenes through Conical Intersections" (Talk) 第5回福井センターセミナー 京都大学福井謙一記念研究センター 京都 2008年11月18日
4. Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu and Toshimasa Ishida “Nonradiative relaxation processes of the  $1B_u$  state of short all-trans polyenes: a theoretical perspective” (Poster) 第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学福井謙一記念研究センター 京都 2008年12月2日

# Takahiro SAKAUE

## FIFC Fellow

### 1. Summary of the research of the year

#### A) Probing nonequilibrium fluctuation through linear response

It is now well recognized that the macroscopic response property of a system near thermal equilibrium is closely related to the dynamical fluctuations of its constituent elements in the scale down to the mesoscopic to molecular size. This striking connection is formulated in terms of the linear response theory and known as the *fluctuation-dissipation theorem* (FDT). The theorem is a consequence of the microscopic reversibility and directly linked to the symmetry of the response function in the system with multiple degrees of freedom, i.e., *Onsager's reciprocal relation* for the transport coefficients. These concepts play a crucial role for our understanding the dynamic hierarchical structure of nature.

Away from equilibrium, however, the FDT is generally no longer valid. The statement is true even for the system characterized by Gaussian fluctuations with the broken time-reversal symmetry, in which the absence of the detailed balance does not allow the simple characterization of fluctuations from the measured response function. Here, we attempted to elucidate the fluctuation-response relation in nonequilibrium Gaussian regime. We have derived compact fluctuation-response relation in a *matrix representation* in which all the nonequilibrium effects appear as the FDT ratio matrix which consists of the intensity of the noise and the so-called *irreversible circulation of fluctuation* as a manifestation of the violation of the detailed balance.

To survey the problem under consideration, we first employed a simple polymer model under shear flow, for which both the correlation and the response function can be calculated easily. We then proceeded to the general argument based on the linear response analysis applied to the nonequilibrium steady state, in which the dynamics of fluctuations obey Gaussian statistics. The characteristic of nonequilibrium fluctuation-response relation is nicely demonstrated by decomposing it into symmetric and anti-symmetric parts. In particular, the anti-symmetric part of the response concerns the deviation from the reciprocal relation and one can prove the exact relationship between it and the nonequilibrium component of the fluctuation. We then argue that the results persist even to the nonlinear dynamics provided that the fluctuation around the secular motion is Gaussian, as is usually expected for macroscopic systems.

#### B) Appearance of core-shell structure in the folding of long semiflexible polymer

The conformational transition of a polymer chain from a statistical coil to a condensed state has been actively studied during the past several decades. According to a classical scenario, a polymer coil gradually shrinks into a spherical globule upon decreasing the solvent quality or increasing the pair-wise attraction between monomers. However, once the effect of the chain stiffness is taken into account, the situation is altered even qualitatively. That is, in a single semiflexible polymer, the collapse transition becomes discontinuous exhibiting the character of disorderd disperse state and ordered condensed state. The large

discrete nature of the transition has been demonstrated by the single molecule observation of giant DNA molecules. Previous numerical studies exemplify the variation of the collapsed morphologies such as a toroid, a rod, and a spherical globule along with strong finite chain length effect. It has been shown that toroid is the most typical structure as the compact state, whereas some other morphologies are found such as rod, sphere, and composite between toroid and rod. Although observations by computer simulation have been shown to be very useful, the range of chain length studied so far was rather limited; i.e., the length is too short compared to the natural DNA, the conformational behaviors of which is of great biological importance. Theoretical works, on the other hand, usually postulate some specific morphologies and analyze the relative stability between them by a grand state or mean-field type approximation. On the whole, the current understanding of the collapse transition of long semiflexible polymers is far from complete and this leads us to ask *what is a generic scenario expected for longer chains*.

Here, we have shown the nontrivial scenario of the collapse transition found in long semiflexible polymers based on a systematic Monte Carlo simulation. It was found that, for relatively short chains, the transition is all-or-none type and toroidal structure is the product of the transition. Whereas, for long polymer chains, the transition undergoes through *multiple-step*, in which a swollen coil is first collapsed into *partially folded core-shell structure*, which is followed by the subsequent transition to the completely folded ordered structure upon further quench. The discovered feature, in particular the appearance of the partially folded core-shell as a stable structure may be unexpected from the current viewpoint in the field. The statistical analysis indicates that the core-shell is entropically stabilized morphology, and its appearance would be rather ubiquitous in the folding of long semiflexible chains. The core-shell may be regarded as an intermediate state. The fact that long semiflexible polymers possess such a structural variability without drastic change in the spatial size would have important consequences in the context of the DNA functioning *in vivo*. Further theoretical and experimental studies are awaited to unveil the full scenario of the folding transition of long semiflexible polymers.

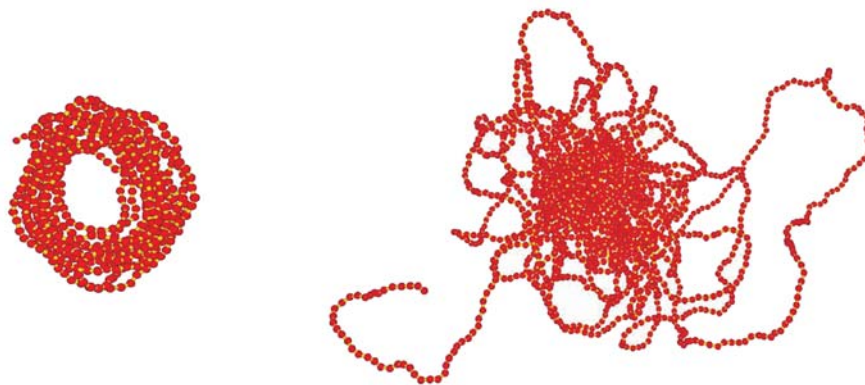


Fig. 1, Typical snapshots of (left) toroid and (right) core-shell structures as collapsed structures of long semiflexible polymers obtained from Monte Carlo simulations.

### C) Dynamics of Polymer Decompression: Expansion, Unfolding and Ejection

Macromolecules assume compact conformations in certain situations. Examples include DNA in living cells, proteins in native states and other polymers in poor solvent conditions or under the compression field. After released from the condition, these polymers expand to swollen coiled state, which is characterized by developed fluctuations. This expansion process would be interesting in two different contexts. Firstly, this is relevant to the coil-globule transition, thus, regarded as a fundamental topic in polymer science. Unfortunately, compared to the extensive past studies for the folding (coil to globule) process, this reverse process seems to rarely come up. The second case of interest is encountered in the field of confined polymers. A recent advance in nanoscale fabrications and single-chain experiments allows one to manipulate and observe individual polymers, thereby offers challenges towards a number of potential applications in biological as well as nanoscale sciences. The aim of the present paper is to provide a unified framework to describe such dynamical processes.

Naively, the problem is analogous to the diffusion of molecular gases, which are initially confined in a finite-size box. For our case, the essential difference from this simple example lies in the *connectivity* of monomeric units into a string, in which a small entropy does not play any major role. By taking such polymeric natures correctly into account, it is naturally formulated as a nonlinear diffusion problem, which serves as a basis for various decompression processes such as (i) the expansion, i.e., unfolding, and (ii) the ejection of the geometrically compressed polymer from a narrow pore (Fig. 2).

For the first case of polymer expansion, a symmetry allows for the analytic solution. However, this is a rather special case, and the nonlinearity in the partial differential equation usually requires a numerical calculation. In such cases, we propose a scheme *uniform approximation*, in which the nonuniformity of the segment distribution is totally neglected. It allows one to obtain an approximate solution easily, which can yet be reasonably compared with the exact solution, provided that mechanisms of the driving force and the dissipation are correctly identified. We apply this scheme to the second problem and demonstrate a very good agreement with numerical simulations reported so far.

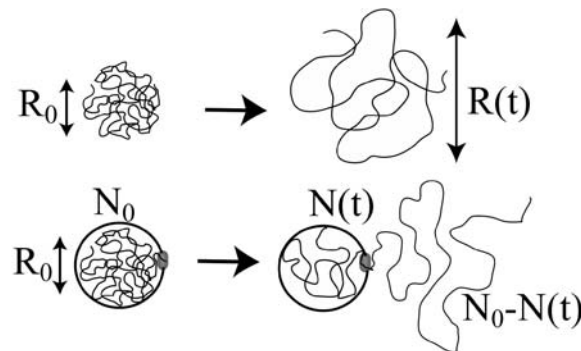


Fig. 2 Schematics of (top) expansion and (bottom) ejection processes.

## 2. Original papers

- (1) Takahiro Sakaue, Takao Ohta  
“Probing Nonequilibrium Fluctuations through Linear Response”  
*Physical Review E*, **77**, 050102:1 – 4(R) (2008).
- (2) Yuji Higuchi, Takahiro Sakaue, Kenichi Yoshikawa  
“Chain Length Dependence of Folding Transition in a Semiflexible Homo-polymer Chain: Appearance of a Core-shell Structure”  
*Chemical Physics Letters*, **461**, 42-46 (2008).
- (3) Takahiro Sakaue, Natsuhiko Yoshinaga  
“Dynamics of Polymer Decompression: Expansion, Unfolding and Ejection”  
*Physical Review Letters*, **102**, 14832:1-4 (2009).

.

## 3. Books

- (1) Takahiro Sakaue, Kenichi Yoshikawa  
“Water and Biomolecules- Physical Chemistry of Life Phenomena”  
(edited by K. Kuwajima, Springer-Verlag, 2009) Chapter 3 “Transition in the higher-order structure of DNA in aqueous solutions”

## 4. Presentation at academic conferences

- (1) Takahiro Sakaue, Takao Ohta  
“Asymmetric responses and fluctuations in nonequilibrium steady state”  
International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, Kyoto, July 2008
- (2) Takahiro Sakaue, Natsuhiko Yoshinaga  
“Dynamics of polymer expansion and unfolding”  
JPSJ Autumn meeting 2008, Morioka, Sep. 2008.
- (3) Takahiro Sakaue  
“Probing nonequilibrium fluctuations through linear response”  
Self-organization and dynamics of active matter, Paris, Jan. 2009.
- (4) Takahiro Sakaue, Hirofumi Wada  
“Statistical Physics of two dimensional ring polymers”  
JPSJ annual meeting, Tokyo, March, 2009.

## 5. Others

- (1) Takahiro Sakaue  
“Dynamics of Manipulated Polymers”  
The 6<sup>th</sup> FIFC symposium, Kyoto, Dec. 2008.

# 第6回 京都大学福井謙一記念研究センター シンポジウム

2008年12月2日(火)

- ・ 開会の辞 榊 茂好 (センター長) 10:00-10:10
- ・ ご挨拶 大鷲 幸一郎 (京大・工学研究科長) 10:10-10:20
- ・ 原田 明 (阪大・理) 10:20-11:20  
「ロタキサンの化学－分子マシンへの道」
- ・ 江原正博 (分子研) 11:30-12:30  
「高精度電子状態理論の開発と応用  
－理論精密分光と光物性科学への展開－」

－昼休み－

- ・ 吉川研一 (京大・理) 13:30-14:30  
「長鎖DNAの折り畳み相転移:その物理化学と生物的意義」

- ・ ポスターセッション 15:00-17:00

- ・ 懇親会(1F多目的ルーム) 17:30-19:30

京都大学福井謙一記念研究センター 3F 大会議室

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University

京都市左京区高野西開町34-4

Tel : 075-711-7708, Fax : 075-781-4757, Web : [www.fukui.kyoto-u.ac.jp](http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp)

問い合わせ先 石田 俊正(ishida@fukui.kyoto-u.ac.jp)





## 第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム プログラム

日時 平成20年12月 2日 (火)

場所 京都大学福井謙一記念研究センター (3F 大会議室)

- ・ 開会の辞 榊 茂好 (センター長) 10:00-10:10
- ・ ご挨拶 大寫 幸一郎 (京大・工学研究科長) 10:10-10:20
- ・ 原田 明 (阪大・理) 10:20-11:20  
「ロタキサンの化学－分子マシンへの道」
- ・ 江原正博 (分子研) 11:30-12:30  
「高精度電子状態理論の開発と応用  
－理論精密分光と光物性科学への展開－」

－昼休み－

- ・ 吉川研一 (京大・理) 13:30-14:30  
「長鎖DNAの折り畳み相転移:その物理化学と生物的意義」
- ・ ポスターセッション 14:45-17:15
- ・ 懇親会(1F多目的ルーム) 17:30-19:30

## ポスターセッション 14:45-17:15(大会議室)

※ 番号が奇数の方は前半(14:45-16:00)に、番号が偶数の方は後半(16:00-17:15)にポスターの場所にて発表を行ってください。

1. **生体分子の非断熱遷移トラジェクトリの解析**  
(京大福井セ、九州大情基セ、分子研)○石田 俊正、南部 伸孝、中村 宏樹
2. **Alq3 における振電相互作用**  
(1 京大福井セ、2 京大院工、3 京大化研)  
佐藤徹 1,2、岩原直也 2、志津功将 2、田中一義 2、梶弘典 3,1
3. **分子の光電離過程に関する理論的取扱い**  
(FIFC)田代基慶
4. **Dynamics of Manipulated Polymers**  
(FIFC) ○坂上 貴洋
5. **Nonradiative relaxation processes of the  $1B_u$  state of short all-trans polyenes: a theoretical perspective**  
(FIFC) ○Wilfredo Credo Chung and Toshimasa Ishida (Kyushu U) Shinkoh Nanbu
6. **Growth simulations of single wall carbon nanotubes: density functional tight-binding molecular dynamics**  
(FIFC)Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle, Keiji Morokuma
7. **Computational Study of the Polymerization of  $C_{60}$  Oxirane Inside Carbon Nanotubes**  
(FIFC) ○Tom Grimes-Marchan
8. **Free energy diagram for isopenicillin N synthase based on the ONIOM(QM:MM) method**  
(FIFC) ○Tsutomu Kawatsu, Marcus Lundberg and Keiji Morokuma
9. **単層カーボンナノチューブ生成初期における金属触媒の役割の解明に関する理論的研究**  
(京都大学福井謙一記念研究センター、名古屋大学高等研)  
岡本佳子、太田靖人、Stephan Irle, 諸熊奎治
10. **Fullerene Self-assembly from Benzene: DFTB Molecular Dynamics Simulations**  
○Biswajit Saha<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>2</sup>, Keiji Morokuma<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University  
<sup>2</sup>Institute for Advanced Research and Department of Chemistry, Nagoya University

11. **Computational Design of Novel Nanoscale Silicon and Carbon Clusters: From Basic Science to Fascinating Art**  
(FIFC) ○Pavel Avramov, Keiji Morokuma and Stephan Irle
12. **DFT and ONIOM(DFT:MM) Studies on Enzymatic Mechanism in B<sub>12</sub>-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase**  
(FIFC) ○Xin Li, Lung Wa Chung, Keiji Morokuma and Piotr Paneth
13. **Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection**  
(Kyoto University) ○Lung Wa Chung, Shigehiko Hayashi, Toru Nakatsu, Hiroaki Kato and Keiji Morokuma\*
14. **Ab initio, DFT, and DFTB studies of atomic hydrogen chemisorption on model graphite compounds**  
(Nagoya University, FIFC) ○Stephan Irle, Ying Wang, and Keiji Morokuma
15. **ナノグラフェンの非線形光学効果の理論的研究**  
○中野雅由、永井広梓、福井仁之、南拓也、岸亮平、高橋英明
16. **円偏光照射下における環状分子集合体のエキシトン回帰運動の理論的研究**  
(阪大基礎工) ○南拓也、福井仁之、永井広梓、米田京平、岸亮平、高橋英明、中野雅由
17. **一重項開殻 o-セスキノネート錯体ダイマーの第二超分極率に対する分子間相互作用効果の理論的研究**  
(阪大院基礎工)  
○福井仁之、永井広梓、南拓也、米田京平、岸亮平、高橋英明、久保孝史、中野雅由
18. **Ab initio MO-Cl 法に基づく量子マスター方程式法によるアントラセン二量体のエキシトン回帰運動の解析**  
(大阪大学大学院基礎工学研究科)  
○岸亮平、中野雅由、南拓也、福井仁之、永井広梓、米田京平、高橋英明
19. **電子ドナーを置換した 6-オキソフェナレノキシル安定中性ラジカルのスピン中心移動とクロミズム**  
(阪大院理、阪市大院理、福井工大)  
○山中あずさ、森田靖、西田辰介、佐藤和信、工位武治、中筋一弘
20. **コヒーレントマイクロ波を用いた電子-電子二重共鳴法による弱交換相互作用 ビラジカルの量子状態制御-電子スピン Qubit-QC/QIP の開発**  
(阪市大院理・近大理工・阪大院理・阪大院基礎工・ブルカーバイオスピ(株)・JST-CREST)  
○佐藤和信・中澤重顕・西田辰介・伊瀬智章・Robabeh Rahimi・豊田和男・塩見大輔・森田靖・北川勝浩・中原幹夫・原英之・Patrick Carl・Peter Hofer・工位武治

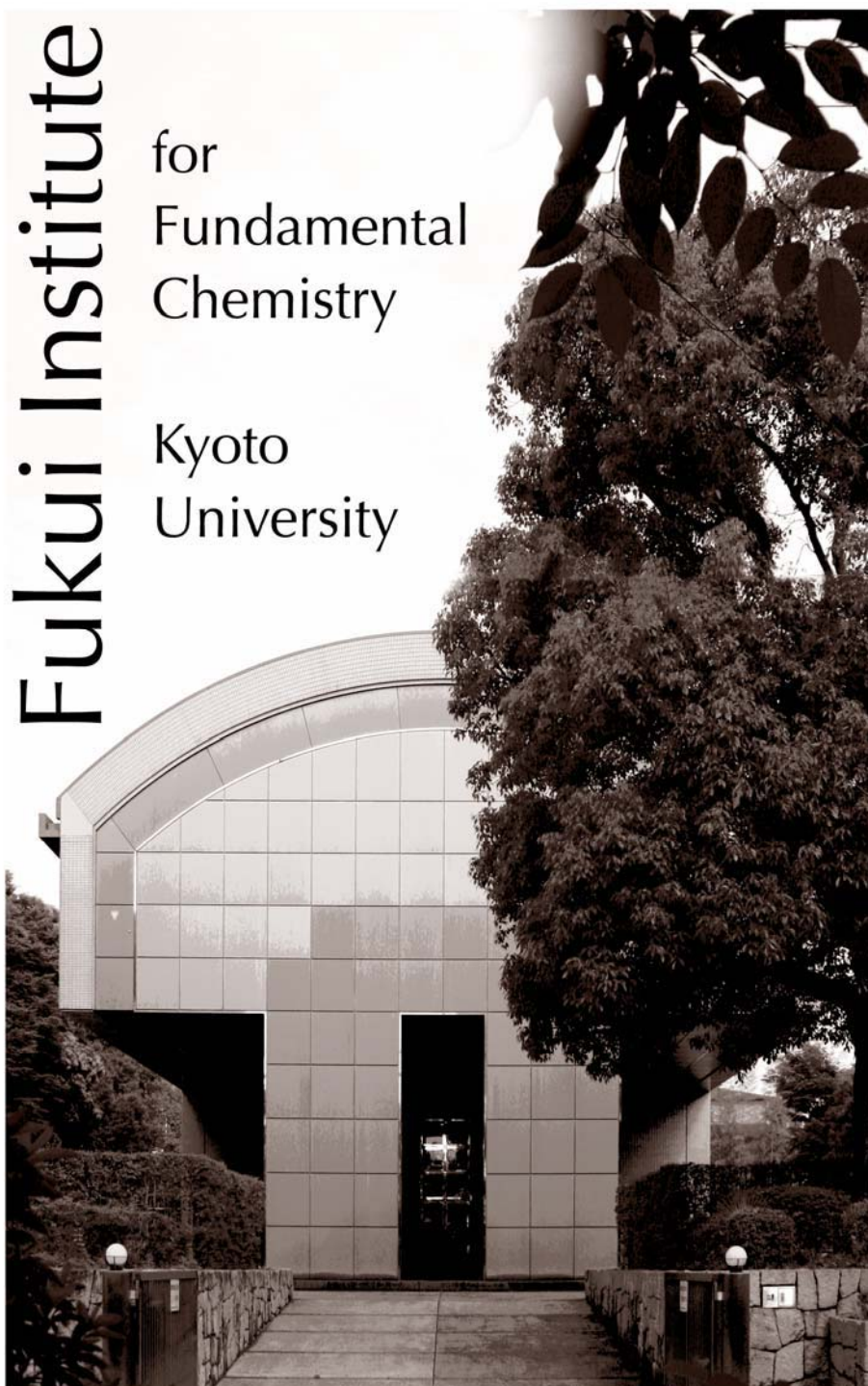
21. ゼロ磁場分裂テンソルのスピン軌道項計算における MRMP2 エネルギー補正の効果  
(阪市大院理)○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治
22. パルス ESR による電子-核スピン状態の時間発展を利用する量子ゲート操作の可能性  
○文部一希、佐藤和信、西田辰介、中澤重顕、Robabeh Rahimi、豊田和男、塩見大輔、森田靖、北川勝浩、中原幹夫、原英之、Patrick Carl、Peter Hofer、工位武治
23. 自己会合体中におけるニトロキシドビラジカルの電子・スピン状態:ビラジカルパラドックス  
(阪市大院理)○神崎祐貴、塩見大輔、沢井隆利、佐藤和信、岡田恵次、工位武治
24. 有機分子を電極活物質として用いた二次電池:分子修飾による出力電圧・容量の制御  
(阪大院理・阪市大院理・村田製作所)○西田辰介、森田靖、芥川奈緒、佐藤正春、工位武治
25. 分子スピン量子コンピュータを目指した新規弱交換相互作用系ビラジカル及び反磁性ホスト化合物の分子設計と合成開発  
(1 阪市大院理・2 阪大院理・3 阪大院基礎工・4JST-CREST)  
○伊瀬智章 1,4・中澤重顕 1,4・吉野共広 1・森 展之 1,4・西田辰介 1,4・佐藤和信 1,4・豊田和男 1,4・塩見大輔 1,4・森田靖 2,4・北川勝浩 3,4・工位武治 1,4
26. 2 電子量子演算のためのビラジカル Qubit  
(阪市大院理・近大・阪大院理・阪大院基礎工・ブルカーバイオスピン・JST-CREST)  
○中澤重顕、佐藤和信、吉野共広、伊瀬智章、西田辰介、森展之、Robabeh, R. 森田靖、豊田和男、塩見大輔、北川勝浩、中筋一弘、原英之、Carl, P. Hofer, P. 工位武治
27. 単結晶 CW 及びパルス ENDOR 法によるジフェニルニトロキシド誘導体の電子/分子構造:分子スピンバス 3 量子ビット系の量子情報操作  
(阪市大院理 1, 近大理工 2, 阪大院理 3, 阪大院基礎工 4, JST-CREST5)○吉野共広 1、西田辰介 1,5、中澤重顕 1,5、佐藤和信 1,5、Robabeh Rahimi2、豊田和男 1,5、塩見大輔 1,5、森田 靖 3,5、北川勝浩 4,5、工位武治 1,5
28. ゼロ磁場分裂テンソルの二電子スピン双極子項の非経験的計算  
(大阪市立大学理学研究科)○豊田和男、杉崎研司、佐藤和信、塩見大輔、工位武治
29. Ag と Sb の電極表面時空間パターン:対流によるモード転移  
(JST 時空間秩序/京大理)○長峯祐子、吉川研一
30. 棒状マイクロエマルションの凝縮転移  
京大院理 ○下川直史
31. Elucidation of conformational transition on a short semiflexible chain  
樋口 祐次 (京大 理 物一) Chwen-Yang Shew (ニューヨーク市立大学)  
戸田 圭亮 (京大 理 物一) 吉川 研一 (京大 理 物一)

32. 界面活性剤の相転移を用いた金ナノロッドの構造デザイン  
○武仲能子
33. アミド水溶液の液体構造および分子間ダイナミクスに関する理論的研究  
○小野 純一(所属1)、谷村 吉隆(所属1)、齊藤 真司(所属2) (所属1:京大院理,所属2:分子研)
34. 伸張された単一半屈曲鎖の粘弾性挙動と凝縮転移に関する線張力の伝播を取り入れた理論  
(京大院理) ○平岩徹也、太田隆夫
35. 7-アザインドール2量体の励起状態ダブルプロトン移動反応についての理論的研究  
(京大院理) ○安藤耕平、加藤重樹
36. 溶液内における Grignard 反応の理論的研究  
(京大院理) ○森俊文、加藤重樹
37. 溶液内でのチミンの超高速緩和過程に関する理論的研究  
(京大院・理) ○中野勝博、加藤重樹
38. 氷表面における塩素分子の光解離反応の理論研究  
(京大院・理) ○安部賢治、加藤重樹
39. 第一原理計算を用いた trigonal Se の理論的研究  
(京大院理) ○松井正冬
40. 半屈曲性 3 本腕星型高分子の稀薄溶液物性  
(京大院工) ○井田大地, 吉崎武尚
41. 紐状ミセルとテレケリック会合高分子混合系の粘弾性理論  
(京大院工) ○杉野太紀, 古賀毅, 田中文彦
42. 末端会合性グラフト鎖表面の境界摩擦に関する分子シミュレーション  
(京大院工) ○玉村周作, 古賀毅, 田中文彦
43. 組替えネットワークの剪断開始流における応力成長  
(京大院工) ○古賀毅, 田中文彦
44. Generalized symmetry-adapted cluster equations  
(京大院工) ○長谷川淳也
45. バクテリアロドプシンの光プロトンポンプメカニズムへの理論的アプローチ:  
SAC-CI 法を用いた脱プロトン化レチナル色素の吸収波長計算  
(京大院工) ○浅井康太、藤本和宏、長谷川淳也、中辻博

46. ラジカル特性を示すルテチウムフタロシアニン薄膜の電子物性  
○R. Murdey\*, M. Bouvet\*\*, 隅本 倫徳\*\*\*、榊 茂好\*\*\*\*、佐藤 直樹\*\*\*\*\*  
(京大・次世代ユニット \*, CNRS, Paris, France\*\*, 山口大・院理工\*\*\*、京大・院工\*\*\*\*、京大・化研\*\*\*\*\*)
47. 配位結合を利用したポルフィリン・フラーレン逐次組織化配列の光電変換特性  
(京大院工) ○吉良愛子、梅山有和、俣野善博、  
(京大物質—細胞統合システム拠点、京大院工) 今堀博
48. 五員間縮環ポルフィリンを用いた色素増感太陽電池  
(京大院工、京大 iCeMS) ○松原佑介、梅山有和、俣野善博、今堀 博
49. PN2X-ハイブリッドカリックスフィリンの酸化還元特性および配位能に対する置換基効果  
(京大院工・京大 iCeMS) ○藤田将人、俣野善博、今堀博
50. アルキニル基の特性を生かした $\pi$  共役ホスホール誘導体の構築  
(京大院工・iCeMS) ○中嶋誠、俣野善博、今堀博
51. ロジウム(I)錯体と有機ボロン酸のトランスメタル化に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○青木勇司、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
52. 多孔性 Fe(II)Pt(II)配位高分子のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○安東秀峰、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
53. エタノールアミンによる二酸化炭素吸着についての理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○飯田 健二、横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
54. 1電子演算子法によるPd 表面吸着に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○伊瀬豪彦、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
55. Conceptual DFT 法による金属—配位子間結合エネルギーの定性的評価  
(京大院・工、福井セ) ○大西裕也、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
56. 高スピン状態をとる逆サンドイッチ型錯体に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○黒川悠索、中尾嘉秀、榊茂好
57. Laporte 禁制遷移の振動子強度に関する理論的研究： 遷移金属錯体の d-d 遷移への応用  
(京大院・工、福井セ) ○齋藤健、榮代良典、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
58. カテコールジオキシゲナーゼの酸素活性化機構に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○中谷直輝、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

59. RISM-SCF 法によるイオン液体中の化学反応の理論的解析  
(京大院・工、福井セ) ○早木清吾、城戸健太郎、横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
60. セルロースの熱分解による無水糖生成反応の理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○細谷隆史、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
61. Theoretical study of amine adsorption to ZSM-5  
(京大院・工、福井セ) ○松原冬彦、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
62. 三配位金(I)、銀(I)、銅(I)錯体のリン光現象に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○山田裕、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
63. RISM-SCF-SEDD 法と高精度量子化学計算を用いた溶液内分子の理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
64. ジメチルピラゾラト架橋六核錯体 $[\text{Pt}_2\text{Au}_2\text{M}_2(\text{Me}_2\text{pz})_8]$  (M=Ag, Cu)の発光現象に関する理論的研究  
(京大院・工、福井セ) ○中尾嘉秀、榊茂好





第6回福井謙一記念研究センターシンポジウム  
2008年(平成20年)12月2日(火)  
京都大学福井謙一記念研究センター

# 諸熊奎治先生

恩賜賞・日本学士院賞受賞  
記念講演会・祝賀会

平成20年6月28日

京都大学福井謙一記念研究センター

ホリデイ・イン京都

## 諸熊奎治先生

# 恩賜賞・日本学士院賞受賞記念講演会

日時：平成20年6月28日(土)16時より  
会場：京都大学福井謙一記念研究センター  
3F 大会議室  
(京都市左京区高野西開町34-4)

(司会：京都大学福井謙一記念研究センター 准教授 石田 俊正)

16:00

開会の辞

実行委員長・京都大学福井謙一記念研究センター長 榊 茂好

祝 辞

京都大学副学長 丸山 正樹

祝 辞

長倉 三郎

16:20

諸熊奎治先生講演

「分子の構造・機能・反応設計の魅力

— 理論化学・計算化学研究の五十年間」

17:30

記念写真撮影 (当センター玄関前)

## 諸熊奎治先生

### 恩賜賞・日本学士院賞受賞記念祝賀会

日時：平成20年6月28日(土)18時より  
会場：ホリデイ・イン京都 4F 大文字の間  
(京都市左京区高野西開町36)

(司会：京都大学福井謙一記念研究センター 准教授 佐藤 徹)

開会の辞 実行委員長・京都大学副学長・工学研究科長 大寫 幸一郎

祝 辞 分子科学研究所長 中村 宏樹

祝 辞 東京大学副学長 平尾 公彦

祝 辞 分子科学研究所名誉教授 岩田 末廣

乾 杯 愛知教育大学名誉教授 小西 英之

記念品贈呈 名古屋大学高等研究院特任准教授 Stephan Ire

祝 辞 卒業生・博士研究員

閉会の辞 実行委員長・京都大学理学研究科長 加藤重樹

恩賜賞・学士院賞



講演会 1



講演会 2



講演会 3



祝賀会 1



祝賀会 2



## 栄誉

諸熊奎治福井謙一記念研究センターリサーチリーダーが恩賜賞・日本学士院賞，大山莞爾名誉教授，藤吉好則理学研究科教授が日本学士院賞，和田英太郎名誉教授が日本学士院エジンバラ公賞を受賞

諸熊奎治福井謙一記念研究センターリサーチリーダーが恩賜賞・日本学士院賞を，大山莞爾名誉教授，藤吉好則理学研究科教授が日本学士院賞を，和田英太郎名誉教授が日本学士院エジンバラ公賞をそれぞれ受賞されることになりました。

授賞式は，6月に日本学士院で行われる予定です。

以下に各氏の略歴，業績等を紹介いたします。

諸熊奎治博士(福井謙一記念研究センターリサーチリーダー)は，昭和32年京都大学工学部工業化学科を卒業，同37年同大学大学院工学研究科博士課程単位修得退学，同37年同大学工学部燃料化学科に助手として採用，同38年工学博士号取得，同41年米国コロロンビア大学客員助教授，博士研究員に採用，米国ハーバード大学博士研究員，米国ロチェスター大学助教授，准教授を経て，昭和46年から同大学教授，同51年分子科学研究所教授に着任した。平成5年より米国エモリー大学教授，同18年京都大学福井謙一記念研究センターリサーチリーダーに着任し，現在に至っている。この間，平成12年より国際量子分子科学アカデミー会長を2期6年間にわたって務め，文字どおり世界レベルで量子化学分野の発展に大きな足跡を残している。



今回の恩賜賞・日本学士院賞の受賞は，諸熊博士の永年にわたる「分子の構造・機能・反応設計に関する理論的研究」に対するものであり，量子化学及び統計力学に基づく理論化学・計算化学における世界に冠たる業績によるものである。分子の構造や機能あるいは化学反応に関して，電子状態に基づく微視的視点からの深い理解とそれに基づく予測は，化学分野で不可欠であるとともに，自然科学全般の新しい発展をもたらすものである。諸熊博士は独創的な考えにより，新しい理論的方法を開発・提案し，

それに基づき，理論化学・計算化学を力強く推進し，分子の構造・機能，化学反応過程の微視的理解と予測を達成した。分子構造と機能に関する理論的研究では，相互作用エネルギー分割法を開発し，複雑な分子の構造と機能を解明し，分子設計に結び付けた。最近では，電子状態理論と分子動力学理論を融合した理論を用いて，構造と機能が高度にマッチングしたフラレン，カーボンナノチューブなどの炭素ナノ構造体の生成機構を解明し，世界的な注目を集めている。化学反応は，化学分野の中心的課題であり，その原理の解明は化学の深化と大きな進展に結びつくものである。諸熊博士はエネルギー勾配法，オニウム法を開発し，様々な化学反応の分子論的な深い理解と予測に成功した。具体的な例は枚挙に暇が無いが，特に，ウィルキンソン錯体によるオレフィンの水素化反応の全触媒サイクルの解明，均一系オレフィン重合反応触媒の反応機構解明と触媒設計は大きな注目を集めた。以上のような諸熊博士の研究成果は，国内外，理論化学・実験化学分野を問わず極めて高く評価されている。

これらの研究に対して，平成4年日本化学会賞，平成5年世界理論有機化学会よりシュレーディングメダル，平成17年アジア・太平洋理論及び計算化学会より福井メダルを受賞された。これらに続いての恩賜賞・日本学士院賞の受賞はまことに喜ばしいことである。

(福井謙一記念研究センター)



# 第5回 福井センターセミナー

2008年11月18日(火) 15:00-17:00

〒606-8103 京都市左京区高野西開町34-4  
京都大学福井謙一記念研究センター (Tel.075-711-7708)  
3F 大会議室

<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

15:00～15:30 Wilfredo C. Chung (福井センター)

"Theoretical Study on the Photochemical Dynamics of the Low-Lying Excited States of 9H-Adenine and Short All-Trans Polyenes through Conical Intersections"

15:30～16:00 Motomichi Tashiro (福井センター)

「低エネルギー電子と分子の衝突過程に関する理論的研究」

16:00～17:00 Liviu F. Chibotaru  
(University of Leuven)

"Spin-vibronic superexchange and dynamical vibronic order in ammoniated cubic fullerides"

多数の方のご来場を歓迎いたします

# 第6回 福井センターセミナー

2009年1月13日(火) 15:00-17:00

〒606-8103 京都市左京区高野西開町34-4

京都大学福井謙一記念研究センター (Tel.075-711-7708)

3F 大会議室

<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

15:00～15:30 Lung Wa Chung (FIFC)

"Theoretical Studies on the Reaction Mechanism of Metalloenzyme and Photobiology"

15:30～16:00 Biswajit Saha (FIFC)

"Fullerene self-assembly during combustion: DFTB MD simulations"

16:00～17:00 Slawomir Grabowski (University of Łódź)

"The nature of hydrogen bond  
– is it covalent or electrostatic interaction?"

多数の方のご来場を歓迎いたします

京都大学福井謙一記念研究センター 年報 2008

---

2009年12月発行

発行人 榎 茂 好

編 者 石 田 俊 正

発行所 京都大学福井謙一記念研究センター  
(京都市左京区高野西開町34-4)

印刷所 有限会社 津田印刷  
(京都市左京区岩倉中大鷲町14)

(無断転載を禁ず)

# Enkai Institute for Environmental Chemistry Kyoto University